ORSAY
n° d'ordre : 3355

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3e cycle

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Monsieur Bertrand ZIDLER

SUJET : "REACTIONS PRIMAIRES DE TRANSFERT D'ELECTRONS ET PHOTOREDUCTION DE L'EAU PAR RAYONNEMENT SOLAIRE"

soutenue le 16 décembre 1982 devant la Commission d'examen

MM. J. FAURE Président

H. KAGAN

J.P. SAUVAGE

E. AMOUYAL

UNIV.
LEYDEN

ORSAY
n° d'ordre : 3355

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3e cycle
Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Monsieur Bertrand ZIDLER

SUJET : "REACTIONS PRIMAIRES DE TRANSFERT D'ELECTRONS ET PHOTOREDUCTION DE L'EAU PAR RAYONNEMENT SOLAIRE"

soutenue le 16 décembre 1982 devant la Commission d'examen

MM. J. FAURE Président

H. KAGAN

J.P. SAUVAGE

E. AMOUYAL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0040

ABSTRACT

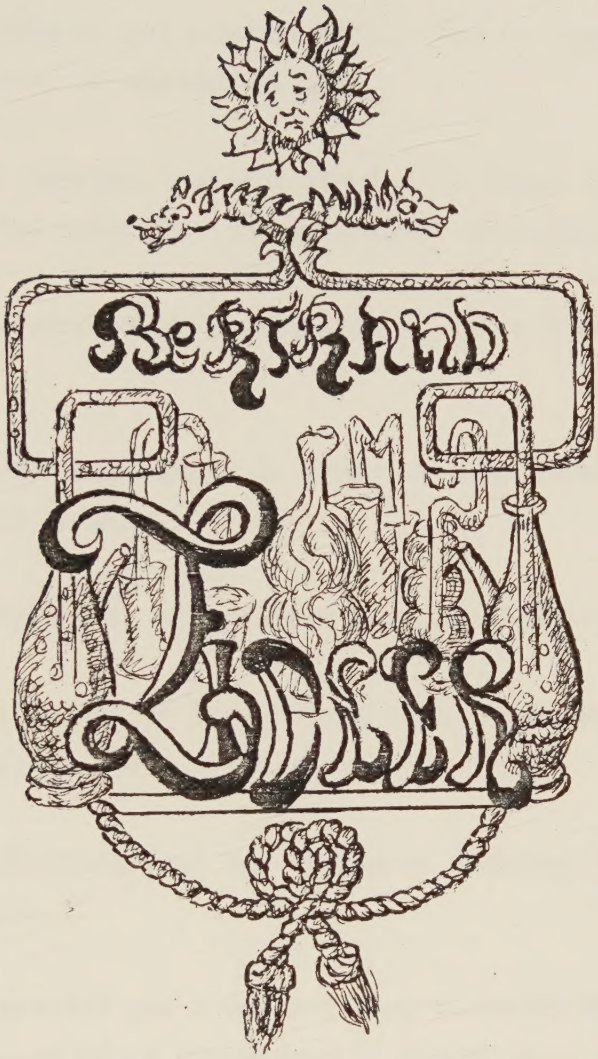
This thesis presents a study of the $Ru(bipy)_3^{2+}/R^{2+}$/EDTA/colloidal Pt model system of photo-induced water dissociation in hydrogen by visible light. The influence of electron relay redox potential $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$ on the primary electron transfer reactions and on the overall reaction of H_2 production has been investigated.

The rate constants, k_q, for $Ru(bipy)_3^{2+*}$ quenching by two homogeneous series of bipyridinium and phenanthrolinium cations have been determined by laser flash spectroscopy. A correlation between k_q and $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ is obtained, which is in good agreement with theories describing electron transfer reactions.

Furthermore, a correlation between the H_2 production efficiency and $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ is proposed, and a maximum H_2 production is observed for $E_{1/2} \simeq$ - 0,45 V (NHE).

Key words

Solar (energy)
water (photodissociation)
hydrogen (production)
electron (transfer)
bipyridinium (salts)
phenanthrolinium (salts)



Ce soleil éclatant, ombre de ma lumière
Sait-il où le conduit le signe de ma main ?
S'est-il tracé soi-même un si glorieux chemin ?
Au bout de sa carrière
Quand j'éteins sa lumière
Promet-il à la terre
Le soleil de demain ?

Lamartine - Méditations I.7

Je tiens à remercier, tout particulièrement,

- *Madame A. BERNAS, qui m'a accueilli dans le laboratoire des Processus Photophysiques et Photochimiques,*

- *Monsieur E. AMOUYAL, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et dont l'aide et les remarques ont grandement contribué à sa réalisation,*

- *Monsieur le Professeur J. FAURE de me faire l'honneur d'avoir présidé le jury,*

- *Messieurs les Professeurs H. KAGAN et J.P. SAUVAGE d'avoir bien voulu faire partie du jury,*

- *Messieurs KELLER et A.MORADPOUR pour leur contribution à ce travail,*

- *Messieurs A. PETIT et E. LACHIVER dont l'aide technique en chimie et en électronique a été précieuse,*

- *Madame D. HUISSIER pour les dessins et Monsieur B. CHAUVEAU pour les photographies,*

- *Madame Y. NANINCK qui a réalisé avec beaucoup de soin la dactylographie de ce document ainsi que Madame C. IACONO pour le tirage de celui-ci.*

Table des Matières

INTRODUCTION. p.1

CHAPITRE I : Généralités. p.2

A. Caractères du rayonnement solaire p.3

B. Stockage photochimique p.4

B.1. Propriétés générales p.4

B.2. Réactions de stockage et combustibles . p.6

B.3. L'hydrogène p.8

C. Photolyse de l'eau p.8

C.1. Contraintes générales p.8

C.2. Composants du système modèle p.11

C.3. Système modèle de décomposition de l'eau p.15

C.4. But de l'étude p.16

Bibliographie p.18

CHAPITRE II : Techniques expérimentales p.21

A. Spectroscopie par éclair laser p.21

A.1. Généralités p.21

A.2. Système d'excitation p.21

A.3. Système d'analyse. p.24

A.4. Cellule d'irradiation p.24

A.5. Méthode de détermination des constantes cinétiques. p.24

B. Préparation des solutions p.27

B.1. Produits chimiques p.27

B.2. Dégazage des solutions p.30

B.3. Spectres d'absorption p.30

B.4. Conditions expérimentales p.33

C. Montage utilisé pour la génération photochimique de monocations p.34

D. Principe de la méthode de mesure de volume d'hydrogène p.34

D.1. Montage d'irradiation p.34

D.2. Dispositif de mesure de gaz dégagés. . . p.34

Bibliographie p.37

CHAPITRE III : Mise en évidence de la réaction de transfert d'électron p.38

A. Principe de la méthode p.38

A.1. Cas du méthyl viologène MV^{2+} ; application aux autres relais d'électron p.38

A.2. Limitations de la méthode p.41

B. Résultats expérimentaux p.44

B.1. Méthyl viologène p.44

B.2. Autres viologènes p.47

B.3. Les 1,10-phénanthrolinium. p.55

B.4. Conclusion p.55

Bibliographie p.57

CHAPITRE IV : Etude de la désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ par les viologènes et les phénanthrolinium. p.58

A. $Ru(bipy)_3^{2+x}$ en solution dans l'eau p.58

B. Désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par un intercepteur p.59

B.1. Généralités p.59

B.2. Résultats expérimentaux p.61

C. Etude de la réaction de retour k_b en fonction de $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$ p.72

Bibliographie p.74

CHAPITRE V : Application des modèles théoriques à la réaction primaire de transfert d'électron. p.76

A. Généralité sur les réactions de transfert d'électron. p.76

A.1. Transfert par sphères internes ; transfert par sphères externes p.76

A.2. Réactions adiabatiques et non adiabatiques p.78

B. Réactions adiabatiques de transfert d'électron en milieu homogène par sphères externes : théorie de Marcus. p.78

B.1. Généralités p.78

B.2. Théorie de Marcus. p.79

C. Schéma cinétique de la réaction primaire de transfert d'électron p.81

D. Limites de la théorie de Marcus p.83

E. Relations entre ΔG^{*}_{23} et ΔG_{23} p.86
F. Application des modèles théoriques à la désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par les sels de bipyridinium et de phénanthrolinium. p.88
F.1. Série des viologènes. p.88
F.2. Série des phénanthrolinium p.90
Bibliographie p.92

CHAPITRE VI : Etudes des vitesses de production d'hydrogène en fonction du potentiel redox du relais d'électron. p.93
A. Introduction p.93
B. Résultats expérimentaux concernant la production d'hydrogène en fonction de différents relais d'électrons p.93
B.1. Série des viologènes p.95
B.2. Série des phénanthrolinium p.97
B.3. Corrélation expérimentale entre le potentiel redox du relais d'électron et la vitesse de production d'hydrogène p.99
C. Etude cinétique du dégagement d'hydrogène . . . p.100
C.1. Etude de la réaction catalytique p.100
C.2. Relation entre la vitesse de dégagement d'hydrogène et la concentration en radicaux cations $V^{+\cdot}$ p.105
C.3. Discussion. p.107
D. Conclusion. p.109

Bibliographie p.111
CONCLUSIONS p.112

APPENDICES p.115

REACTIONS PRIMAIRES DE TRANSFERT D'ELECTRON ET PHOTOREDUCTION DE L'EAU PAR LE RAYONNEMENT SOLAIRE.

Bertrand ZIDLER

INTRODUCTION

L'énergie qui nous est offerte par le soleil est considérable. La quantité d'énergie que reçoit la terre en quelques jours est en effet égale aux réserves estimées de combustibles fossiles. Ces derniers sont d'ailleurs la conséquence de la conversion d'énergie solaire par la photosynthèse des plantes.

Récemment, des systèmes chimiques plus simples que la photosynthèse, et réalisant le stockage de l'énergie captée, ont été envisagés. Parmi ces systèmes, les cycles catalytiques de photodécomposition de l'eau en hydrogène et oxygène sont intéressants, l'hydrogène ayant une combustion à l'air très exothermique et pouvant devenir à long terme l'un de nos principaux combustibles.

La réalisation d'un système complet de décomposition de l'eau, c'est-à-dire de cycles réactionnels mettant en jeu divers composés chimiques, et dont le bilan n'est que l'unique décomposition de l'eau, permettrait donc une production d'hydrogène à faible coût. La viabilité économique d'un tel cycle ne dépend en effet que de la stabilité chimique des composés et du rendement des réactions.

A l'heure actuelle, seuls sont incontestés des systèmes incomplets ou "sacrificiels" au cours desquels il y a consommation irréversible de certains produits intervenant dans les cycles réactionnels. La meilleure connaissance de ces réactions et du rôle de chacun des composés chimiques intervenant peut permettre l'amélioration de ces systèmes incomplets et pourrait conduire à l'obtention d'un système complet non sacrificiel.

Ce sont précisément différents aspects de l'un de ces premiers systèmes menant à la photoréduction de l'eau, que nous avons entrepris d'étudier au cours du travail présenté dans ce mémoire.

CHAPITRE I

Généralités

Le rayonnement solaire dont les propriétés sont rappelées au début de ce chapitre peut être converti thermiquement ou quantiquement. Dans la conversion thermique le rayonnement est dégradé en chaleur. Dans le deuxième type de conversion, ou photoconversion, la lumière est la source d'excitation électronique conduisant à des processus photophysiques ou photochimiques dans le système qui l'absorbe. Les cellules au silicium par exemple, où les électrons sont portés dans la couche de conduction, réalisent une conversion photovoltaïque de l'énergie solaire en électricité.

Si les étapes suivant l'excitation permettent l'obtention de produits chimiques riches en énergie tels que l'hydrogène, des alcanes ou des alcools par exemple, le bilan peut alors être celui d'une réaction endoénergétique réalisant non seulement la conversion mais aussi le stockage de l'énergie solaire.

La comparaison de ces différents combustibles et des voies susceptibles de les produire fait apparaître l'attrait que présente la photodécomposition de l'eau en hydrogène par la lumière visible. Nous explicitons le fonctionnement et les constituants de ces modèles réalisant cette décomposition en phase homogène.

Ce travail est consacré à l'étude d'un des premiers systèmes modèles de photoréduction de l'eau [1] (1978). Ce modèle utilisant le ruthénium tris-bipyridine comme photosensibilisateur est efficace, facile à mettre en oeuvre et sert actuellement de référence aux autres modèles de photolyse de l'eau.

Les références du chapitre I se trouvent page 18

A. Caractères du rayonnement solaire

Le rayonnement solaire peut-être assimilé à celui d'un corps noir à la température de 6000 K. En haute atmosphère son spectre (AM_o) s'étend des rayons X jusqu'à l'infrarouge lointain. Au niveau du sol cette distribution est différente. Elle ne comprend plus qu'un faible pourcentage d'ultra-violet [2].

On appelle AM1 le spectre de radiation solaire à la surface de la terre lorsque le soleil est au zénith par temps clair [3a]. L'irradiance spectrale AM1 est donnée fig.1, l'énergie d'un photon étant fournie par la loi de Planck $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ avec h : constante de Planck

ν : fréquence

λ : longueur d'onde

c : célérité de la lumière

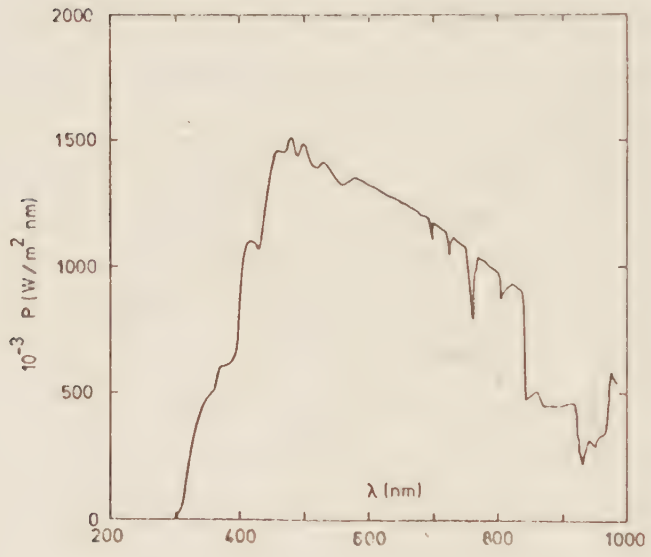


Figure 1 : Spectre de radiation solaire AM 1

Le spectre solaire est par beau temps pratiquement le même sur toute la surface terrestre bien qu'un peu plus riche en ultraviolet au niveau de l'équateur, la couche d'ozone filtrante y étant plus fine.

Les conditions atmosphériques modifient cependant le spectre reçu au sol. Par temps nuageux une grande partie du rayonnement reçu est diffusée. D'autre part les couches nuageuses absorbent principalement la composante infrarouge du spectre alors que les poussières et les aérosols en suspension affaiblissent la composante ultra-violette [4].

Les gaz atmosphériques et la vapeur d'eau sont une autre cause de l'affaiblissement du rayonnement solaire : la vapeur d'eau et le gaz carbonique absorbent sélectivement (absorption variable avec la longueur d'onde) dans l'infra-rouge ; la vapeur d'eau présente en outre des bandes d'absorption très faibles dans le visible [5].

A cause de ces phénomènes d'absorption et de diffusion et malgré une faible variation géographique de l'énergie reçue par unité de surface orthogonale au rayonnement ($\simeq 1$ kW/m^2 [6]), la méthode de captation de cette énergie doit dépendre du lieu où elle s'effectue. Le rayonnement diffus ne peut pas être concentré à l'aide d'héliostats.

Le rayonnement solaire présente d'autres caractéristiques rendant son utilisation intimement liée à la mise au point de procédés de stockage : sa faible densité énergétique et ses importantes variations saisonnières [6].

B. Stockage photochimique

L'énergie des photons solaires peut être convertie en chaleur, en énergie électrique ou en énergie chimique. Cette dernière forme d'énergie réalise un stockage direct. Nous allons préciser les différents aspects d'une telle réaction photochimique.

B.1. Propriétés générales

La réaction chimique doit permettre l'obtention de combustibles. On définit un combustible comme un produit riche en énergie, pouvant être aisément transporté et dont on peut récupérer à tout moment une partie de l'énergie stockée [7].

Les produits de la réaction devant donc être à un niveau d'enthalpie plus élevé que celui des réactifs, la réaction est endothermique.

Pour réaliser un stockage d'énergie la réaction doit être endergonique [3c] ($\Delta G > 0$).

La régénération des produits de départ est rendue possible par l'existence d'une suite de réactions de bilan exergonique. Il peut s'agir comme dans le cas de la photolyse de l'eau de la simple recombinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, ou d'un cycle beaucoup plus complexe comme celui de la photosynthèse. Signalons que dans ce dernier cas c'est la nature qui procède au recyclage des oxydes. Le cycle est alors dit ouvert. Les combustions du charbon, du pétrole ou du gaz naturel dont la formation est le résultat de processus géologiques portant sur des millions d'années appartiennent à de tels cycles [3d].

La réaction de stockage comporte une ou plusieurs étapes. La première étape au moins est une réaction photochimique destinée à capter l'énergie lumineuse. La réaction de la molécule absorbante peut s'écrire :

$$D + h\nu \longrightarrow D^{*}$$

Par collision avec les autres molécules, D^{*} revient en un temps très court au niveau vibrationnel le plus bas de son état électronique S_1. Une partie de l'énergie absorbée est donc perdue à ce stade. Appelons ν_g la fréquence minimum pouvant être absorbée. Pour un photon de fréquence quelconque ν supérieure à ν_g seule la contribution $h\nu_g$ est donc effectivement retenue. Soit $\alpha(\lambda)$ la probabilité d'absorption de D dans la bande λ, $\lambda + d\lambda$, la puissance totale disponible pour le processus photochimique est :

$$P = h\nu_g \int_{\lambda_m}^{\lambda_g} N(\lambda)\ \alpha(\lambda)\ d\lambda$$

$N(\lambda)$ représentant le flux solaire incident dans la bande $\lambda, \lambda + d\lambda$ (en photons par m^2.s. nm), et $\lambda_m = 290$ nm.

L'irradiance totale du spectre AM vaut :

$$P_{tot} = \int_{\lambda_m}^{\infty} P(\lambda)\ d\lambda = \int_{\lambda_m}^{\infty} \frac{hc}{\lambda} N(\lambda)\ d\lambda$$

$\eta = \dfrac{P}{P_{tot}}$ est donc la fraction maximum du rayonnement solaire utilisable pour la première étape réactionnelle. C'est une fonction de λ_g

et de la densité de probabilité $\alpha(\lambda)$. Le calcul montre qu'il est intéressant d'avoir un λ_g proche de l'infrarouge et bien sûr α le plus grand possible pour $\lambda < \lambda_g$ (8).

Rappelons d'autres propriétés intéressantes que devrait vérifier un système de stockage photochimique.

1°) Absence de réactions secondaires parasites menant à la dégradation de certains produits.

2°) Prix de revient du combustible faible

3°) Non toxicité des produits chimiques concernés

4°) Bon rendement de la réaction.

2. Réactions de stockage et combustibles

On distingue les réactions de stockage photochimique direct et les réactions photosensibilisées.

Dans les premières, la molécule photosensible emmagasine elle-même l'énergie reçue. La réaction est une isomérie et le système est dit unimoléculaire. Pour que l'isomère de plus haute énergie soit stable la barrière d'activation de la réaction de retour à l'isomère de départ $E_a^{\neq}$, doit être suffisamment importante.

L'exemple le plus connu des réactions de photoisomèries est la conversion du norbornadiène en quadricyclane :

Nous ne nous attarderons pas plus sur ces réactions pour les deux raisons suivantes :

- le nombre de cycles catalytiques est très limité (8)(9).

- au sens où nous l'avons défini au paragraphe précédent ces réactions fournissent bien un combustible. Mais l'énergie stockée par l'espèce photosensible est faible et ne peut être récupérée que sous forme thermique non convertible en énergie mécanique ou électrique. Pour cette raison on définit souvent les combustibles comme des substances réduites dont la réaction avec l'oxygène est exothermique [8]. C'est cette définition que nous adopterons désormais.

Les réactions sont dites photosensibilisées lorsque l'énergie lumineuse est transférée de la molécule absorbante à une autre molécule transparente au rayonnement. Nous nous intéresserons seulement aux réactions photosensibilisées qui conduisent à des combustibles.

Les combustibles effectivement intéressants sont ceux dont les oxydes sont régénérés par le cycle ouvert de la photosynthèse. Le choix se limite par conséquent à CO_2 et H_2O [3d].

Des efforts importants ont été consacrés ces dernières années à la recherche de méthodes de photoréduction artificielle du dioxyde de carbone. Aucune solution égale à la photosynthèse n'a pu être réalisée. D'autres recherches biologiques ont porté sur le développement d'espèces végétales acclimatables aux milieux désertiques [10]. On peut aussi espérer recueillir du méthane ou de l'alcool à partir de plantes à croissance rapide[11]. C'est une optimisation de la photosynthèse. Néanmoins les combustibles pouvant être ainsi obtenus, comme par exemple le méthanol, paraissent moins prometteurs que l'hydrogène.

L'eau est produite par combustion d'hydrogène par l'oxygène de l'air ou par dissociation de péroxyde d'hydrogène. Cette dernière est représentée par l'équation suivante :

$$H_2O_2(\ell) \longrightarrow H_2O\ (\ell) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \quad \Delta H = -\ 98\ kJ/mole$$

Cette réaction est initiée par contact catalytique (MnO_2). L'emploi du péroxyde d'hydrogène présente cependant trop d'inconvénients (stockage délicat, empoisonnement des catalyseurs...) pour être sérieusement envisagé comme source d'appoint d'énergie. Sa production bon marché reste de plus à trouver.

3. L'hydrogène

Rappelons que l'eau est un produit très abondant et bon marché. C'est aussi le produit chimique courant dont le traitement et la purification sont les mieux connus. La molécule d'eau est stable et sa décomposition en hydrogène et oxygène demande beaucoup d'énergie. Une telle décomposition répondant aux conditions du paragraphe B.1 convertirait l'énergie solaire en hydrogène.

L'hydrogène est oxydé par l'oxygène de l'air suivant la réaction classique :

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \begin{cases} \Delta H^\circ_{298} = -285{,}8 \text{ kJ.Mole}^{-1} \\ \Delta G^\circ_{298} = -237{,}2 \text{ kJ Mole}^{-1} \end{cases}$$

Les avantages de l'hydrogène en tant que combustible apparaissent clairement :

1) La réaction est très énergétique et rend la combustion de l'hydrogène comparable à celle d'hydrocarbures. Sa chaleur de combustion est le triple en poids de celle de l'essence et le tiers en volume.

2) La réaction est non polluante puisque son produit est l'eau.

Un autre intérêt de l'hydrogène est la possibilité de convertir son énergie chimique en énergie électrique au moyen d'une pile à hydrogène [12].

De grandes quantités d'hydrogène peuvent être stockées sans problème dans des poches souterraines. Pour l'alimentation de moteurs thermiques mobiles, il est envisagé de faire appel à des hydrures réversibles tels que par exemple des alliages de magnésium dopés à $LiNi_5$ [13]. L'hydrogène adsorbé sous forme d'hydrure peut être facilement récupéré par chauffage.

C. Photolyse de l'eau

1. Contraintes générales

La réduction, l'oxydation ou la dissociation de l'eau par un processus monoélectronique exige trop d'énergie par électron pour être réalisée directement par la lumière visible.

$$H^+ + e^- \longrightarrow H^\cdot \qquad E'^{o} \simeq -2{,}5\ V \qquad \text{(I.1.)}$$
$$H_2O \longrightarrow OH^\cdot + H^+ + e^- \qquad E'^{o} \simeq +2{,}5\ V \quad \text{pH 7} \qquad \text{(I.2.)}$$
$$H_2O \longrightarrow H^\cdot + OH^\cdot \qquad \Delta G^o \simeq 5\ eV \text{ par } e^- \qquad \text{(I.3.)}$$

Les photons solaires auraient par contre assez d'énergie pour réaliser ces réactions par processus polyélectroniques.

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E'^{o} = -0{,}41\ V \qquad \text{(I.4.)}$$
$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E'^{o} = +0.82\ V \quad \text{pH 7} \qquad \text{(I.5.)}$$
$$\frac{1}{2} H_2O \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{4} O_2 \qquad \Delta G^o = 1{,}23\ eV \text{ par } e^- \qquad \text{(I.6.)}$$

Cette réaction de photodécomposition de l'eau ne pouvant avoir lieu directement par la lumière visible, il faut envisager d'avoir recours à un système comportant des relais d'électrons capables de stocker puis de libérer plusieurs électrons à la fois. La réaction directe de réduction de l'eau par un relais R ayant stocké deux charges négatives est alors :

$$R^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow R + \overset{\nearrow}{H_2} \qquad \text{(I.7.)}$$

Elle impose la réalisation de deux réductions successives du relais R. L'utilisation d'un catalyseur d'oxydoréduction peut permettre de séparer les 2 étapes de réduction de l'eau et de réoxydation de la forme réduite R^- du relais. Une réduction monoélectronique de R est alors suffisante.

$$2R^- \xrightarrow{cat} 2R + 2e^- \qquad \text{(I.8.)}$$
$$2H^+ + 2e^- \xrightarrow{cat} H_2 \qquad \text{(I.9.)}$$

L'eau n'absorbant pas le rayonnement visible, la réaction doit être photosensibilisée par un colorant. Le colorant PS retenu peut transmettre aux relais l'énergie stockée dans son état excité PS^* par transfert d'électron. Le mécanisme de transfert d'électron entre PS^* et un relais R peut être soit réducteur soit oxydant :

Désactivation réductrice : $PS^* + R \longrightarrow PS^- + R^+$ (I.10.)

Désactivation oxydante : $PS^* + R \longrightarrow PS^+ + R^-$ (I.11.)

Pour éviter que la fraction d'énergie transmise à R^+ ou R^- ne soit dissipée par la réaction thermique de retour très rapide,

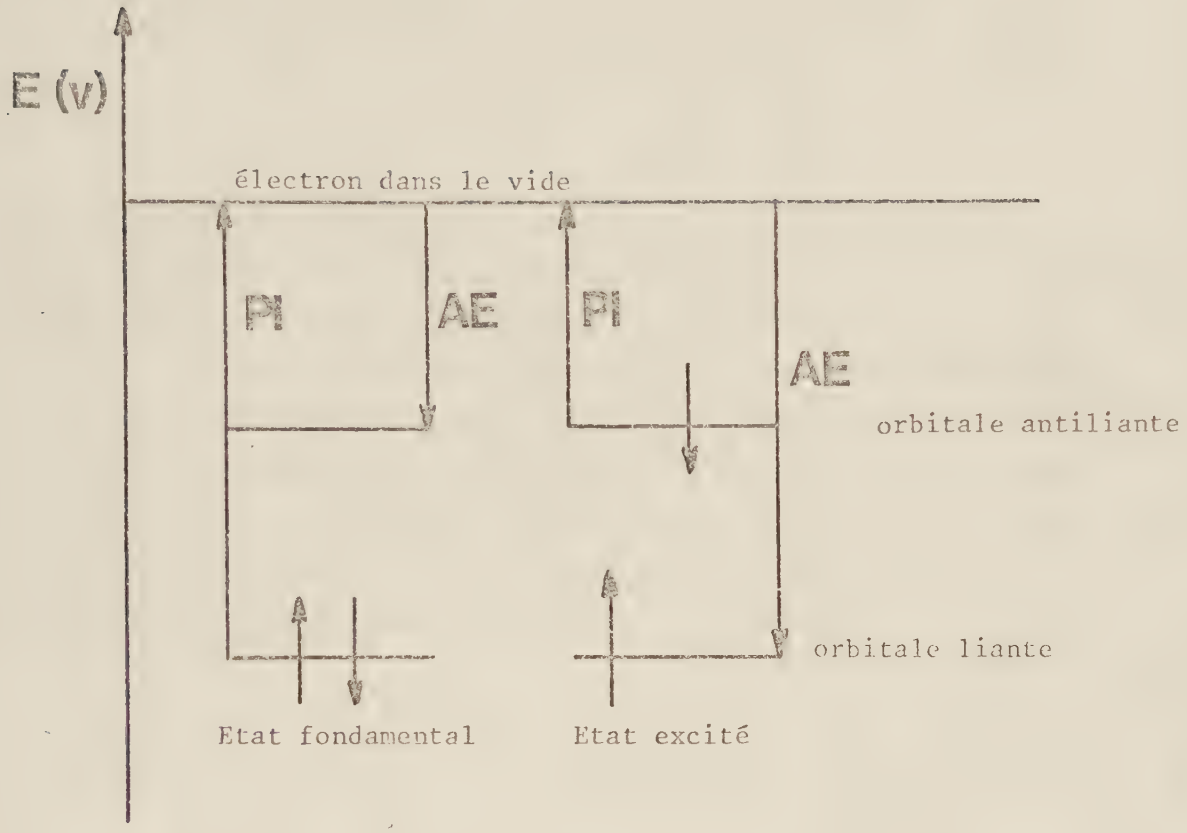


Figure 2 : Représentation schématique de l'accroissement d'affinité électronique AE et de la diminution du potentiel d'ionisation PI d'une molécule à l'état excité.

$$PS^{-} + R^{+} \longrightarrow PS + R \qquad (I.12.)$$

$$PS^{+} + R^{-} \longrightarrow PS + R \qquad (I.13.)$$

il convient d'inhiber au moins partiellement ces réactions par une réaction compétitive. Dans le cas d'une désactivation oxydante par exemple on utilise une réaction rapide entre un donneur d'électron D et l'ion PS^{+} pour réaliser la stabilisation cinétique de l'ion R^{-}

$$PS^{+} + D \longrightarrow PS + D^{+}_{ox} \qquad (I.14.)$$

Ces contraintes cinétiques et thermodynamiques générales nous amènent à préciser la composition d'un système simple de décomposition de l'eau. De tels systèmes ont été découverts récemment. Il s'agit de systèmes modèles qui réalisent soit la réduction de l'eau[1][14 à 17] soit l'oxydation de l'eau[18][19]. Ces premiers systèmes comprennent les éléments suivants : (i) un colorant qui peut être soit organique, soit organo-métallique (ii) un relais également organique ou organo-métallique (iii) un catalyseur de nature soit métallique soit biologique (iiii) un accepteur ou un donneur d'électrons pouvant être soit organique soit métallique.

2. Composants du système modèle

a) Le colorant

Comme le rappelle la figure 2, une excitation électronique accroît l'affinité électronique et diminue le potentiel d'ionisation d'une molécule. L'état excité d'un colorant devient donc plus oxydant et plus réducteur que son état fondamental [20].

Supposons qu'un colorant PS réponde aux conditions suivantes : (i) il est chimiquement stable (ii) son spectre d'absorption recouvre bien le spectre solaire (iii) il existe un couple redox PS/PS^{+} réversible (iiii) la durée de vie de l'état excité PS^{*} est suffisamment longue pour qu'il y ait réaction de transfert d'électron avec les molécules relais. Un tel colorant pourrait jouer le rôle de photosensibilisateur dans une réaction de décomposition de l'eau.

C'est le cas de certains complexes des métaux de transition, en particulier du ruthénium[II] tris-bipyridine $Ru(bipy)_3^{2+}$. Citons également les complexes de rhodium et de cobalt, les phtalocyanines qui présentent

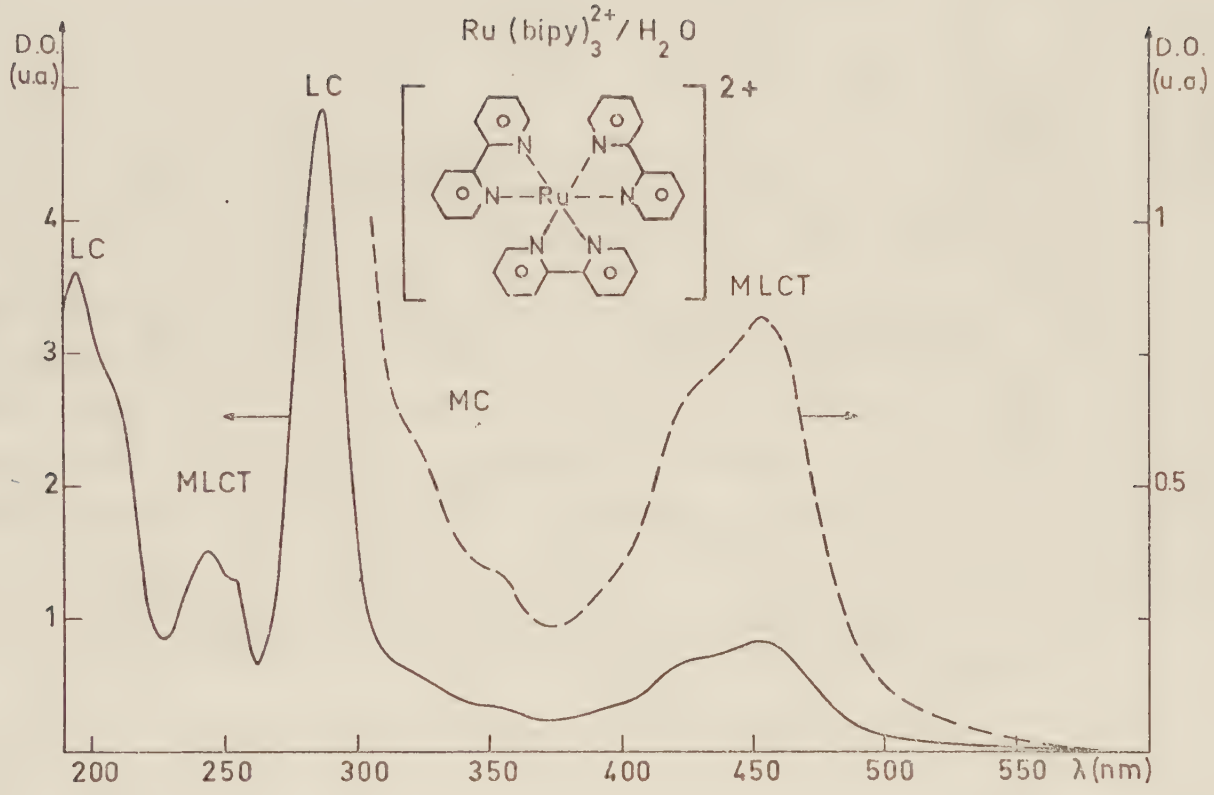
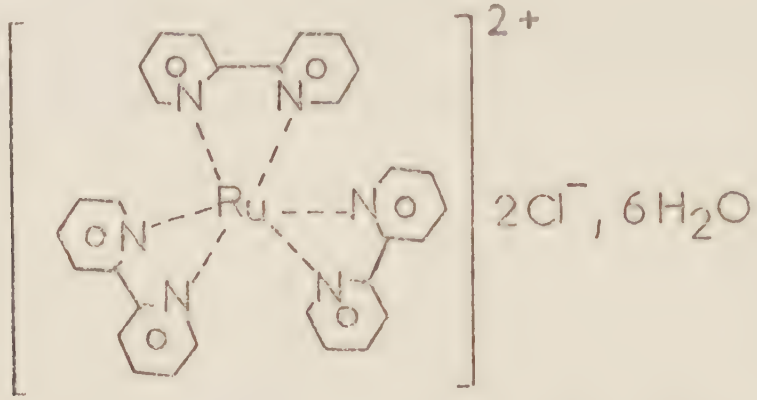


Figure 3 : Spectre d'absorption du Ru(bipy)$_3^{2+}$ en solution aqueuse

des analogies avec la molécule de chlorophylle (trop fragile elle-même pour être employée comme colorant) et enfin les porphyrines.



Le dication du ruthénium (II) tris-bipyridine (ci-dessus) présente des qualités très intéressantes tant à l'état fondamental qu'à l'état excité.

A l'état fondamental le $Ru(bipy)_3^{2+}$ présente en effet une bande d'absorption dans le visible (λ_{max} = 453 nm, ε_{max} = 13500 voir fig.3). Ceci correspond à un déplacement d'un électron d'une orbitale d^6 du ruthénium vers une orbitale Π^* antiliante du ligand [20]. Cette transition électronique a donc un caractère de transfert de charge métal-ligand (MLCT).

A l'état excité, le $Ru(bipy)_3^{2+}$ acquiert un caractère de transfert de charge de durée de vie relativement longue (τ= 690 ns dans l'eau à 25°C [16]).

Le potentiel redox du couple $Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*}$ est estimé à - 0,84 V en tenant compte d'une énergie d'excitation de 2,1 eV. De même pour le potentiel du couple $Ru(bipy)_3^{2+*}/Ru(bipy)_3^{1+}$: E^o = + 0,84 V.

b) Le relais d'électron

L'utilisation d'un relais d'électron dont la forme réduite est capable de réduire l'eau est nécessaire dans la mesure où cette réaction n'est pas effectuée directement entre l'état excité du colorant et les protons de l'eau. Le relais R choisi doit associer des propriétés lui permettant d'être engagé simultanément dans les 2 réactions suivantes :

$$PS^* + R \longrightarrow PS^+ + R^-$$

$$R^- \xrightarrow{cat} R + e^-$$

Ainsi que nous l'avons vu au § C.1(réactions [I.10] et [I.11]) le relais R peut désactiver l'état excité PS^{x} du colorant suivant des voies réductrice ou oxydante, la voie empruntée étant fonction du potentiel d'oxydo-réduction de PS^{x}. Mais cette désactivation peut suivre en outre une troisième voie consistant en un transfert d'énergie (réaction [I.15] dépendant des niveaux d'énergie relatifs des états excités

$$PS^{x} + R \longrightarrow PS + R^{x} \qquad (I.15.)$$

Le méthyl viologène (dichlorure de N,N' - diméthyl 4,4'-bipyridinium, MV^{2+}) répond bien aux diverses conditions qui viennent d'être énoncées. Sa forme réduite, le radical cation $MV^{+\cdot}$ réduit l'eau en présence d'hydrogénase [21] ou de platine colloïdal [29], par exemple. Le potentiel du couple $MV^{2+}/MV^{+\cdot}$ étant égal à - 0,446 V [22][23], MV^{2+} peut donc être réduit par $Ru(bipy)_3^{2+x}$. Enfin la réaction [I.15] de transfert d'énergie est à écarter dans le cas du couple (PS: $Ru(bipy)_3^{2+}$; R : MV^{2+}). En effet, l'énergie du niveau triplet de MV^{2+} (E_T = 71,5 kcal.mole^{-1}) est de 20 kcal supérieure à celle du niveau triplet de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (E_T = 49 kcal.mole^{-1}) [24][25].

c) Le catalyseur

Des catalyseurs permettant la réduction de l'eau sont connus depuis longtemps. En 1902 Piccini et Marino [26] ont montré que V^{2+} réduit l'eau en présence de platine métallique suivant la réaction [I.16] :

$$2V^{2+} + 2H^{+} \xrightarrow{Pt^{O}} 2V^{3+} + H_2 \qquad (I.16.)$$

De même des ions métalliques réduits tels que Cr^{2+}, Eu^{2+}, U^{2+} peuvent être oxydés au contact de platine ou d'or en solution aqueuse en produisant un dégagement d'hydrogène.

Avec ces mêmes catalyseurs Green et Stickland [27] ont obtenu en 1934 la réduction de l'eau par le méthyl viologène (réaction 17).

$$2MV^{+\cdot} + 2H^{+} \xrightarrow{cat} 2MV^{2+} + H_2 \qquad (I.17.)$$

Des métaux sous forme colloïdal ou déposés sur polymère [1 à 28], des poudres de métaux ou de semi-conducteurs [28 à 34] catalysent également cette réaction. Ajoutons que l'addition d'une enzyme, l'hydrogènase, à un système contenant les radicaux cations du méthyl viologène entraine un dégagement d'hydrogène [21 à 35].

d) Le donneur d'électrons

La réaction de réduction des protons de l'eau est nécessairement accompagnée d'une réaction d'oxydation d'un des composés chimiques. Nous venons de voir que dans certains cas, un colorant excité PS^* peut céder un électron à un relais R, celui-ci cèdant à son tour l'électron gagné aux protons de l'eau. Nous avons aussi vu au § C.1 que pour éviter toute réaction retour entre PS^+ et R^- il était important de réduire rapidement PS^+ en PS. On utilise généralement à cette fin un donneur organique[21] comme la triéthanolamine (TEA) ou l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA). C'est l'oxydation irréversible de ce donneur qui, en régénérant la forme réduite du colorant, rend possible la réduction en continu des protons.

3. Système modèle de décomposition de l'eau

L'association des 4 éléments qui viennent d'être décrits compose ce qu'on peut appeler un système modèle de décomposition de l'eau. Ce type de système dans lequel un des composés est consommé, est dit sacrificiel.

La réunion des 2 systèmes de réduction et d'oxydation de l'eau séparés par exemple par une membrane perméable aux protons pourrait éviter cette dégradation irréversible de produits[36]. C'est ainsi que Kalyanasundaram et Grätzel ont récemment proposé un système[19] composé d'un colorant ($Ru(bipy)_3^{2+}$), d'un relais d'électron (MV^{2+}) et de deux catalyseurs de réduction (Pt) et d'oxydation (RuO_2) de l'eau mais ne comportant pas de membrane. Ils ont néanmoins pu obtenir simultanément de faibles quantités d'hydrogène et d'oxygène. Son fonctionnement est décrit par la figure 4.

Bien que ces résultats aient été récemment confirmés par Alberts et coll.[37], ils sont cependant fortement contestés. Pour notre part, nous n'avons pas pu reproduire cette expérience au laboratoire[16]. Dans cette étude, nous ne nous sommes intéressés, par conséquent, qu'à la partie réduction de l'eau.

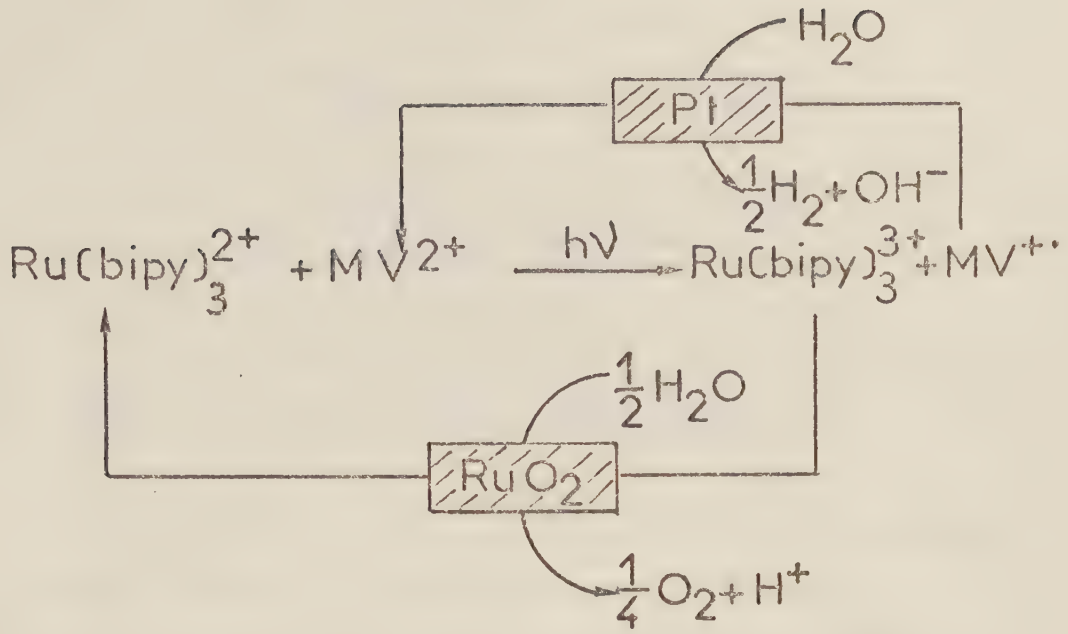
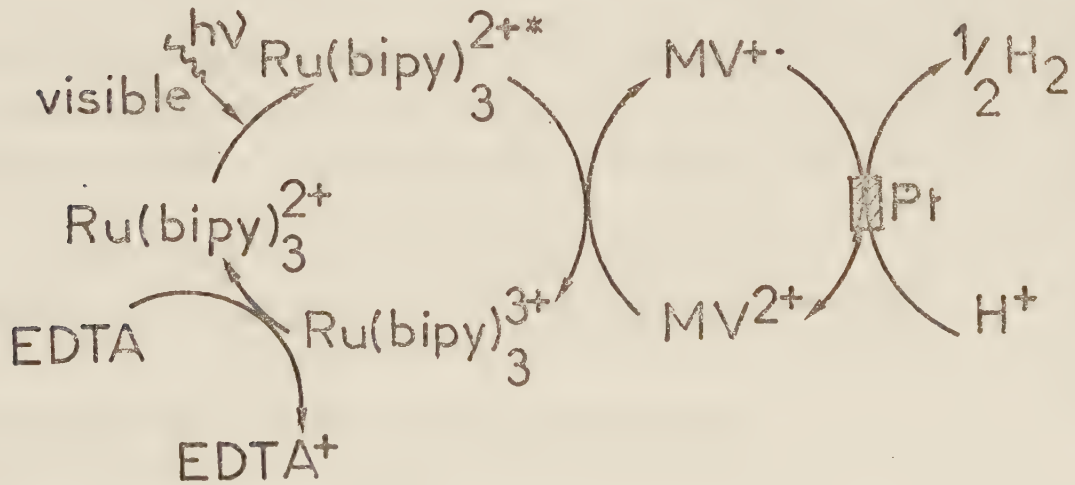


Figure 4 : Système de photodécomposition de l'eau en hydrogène et oxygène (réf. 19)

4. But de l'étude

Dans la description du §C.2 des composants d'un système modèle de dissociation de l'eau, nous avons souligné l'intérêt que présentent le $Ru(bipy)_3^{2+}$ comme colorant, le MV^{2+} comme relais d'électron, le platine colloïdal comme catalyseur et l'EDTA comme donneur d'électron. L'irradiation par la lumière visible (400 nm < λ < 600 nm) de solutions aqueuses contenant ces 4 composés conduit à un fort dégagement d'hydrogène[1]. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



Ce schéma correspond aux réactions 18 à 23 :

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (I.18.)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} \xrightarrow{k_o} Ru(bipy)_3^{2+} \qquad (I.19.)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \qquad (I.20.)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + MV^{2+} \qquad (I.21.)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA_{ox}^{+} \qquad (I.22.)$$

$$MV^{+\cdot} + H_2O \xrightleftharpoons{Pt} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 + OH^- \qquad (I.23.)$$

Nous nous sommes intéressés à ce système modèle mis au point au laboratoire. Nous avons examiné en particulier l'effet du potentiel redox du relais d'électron (i) sur la réaction primaire de transfert d'électron caractérisée par la constante de désactivation k_q et (ii) sur la réaction globale de dégagement d'hydrogène dont on a mesuré la vitesse. Nous avons dans ce but choisi 2 séries homogènes de relais d'électron : (i) les viologènes, qui présentent une gamme étendue de potentiel redox (-0,4 à - 0,8 V) (ii) les orthophénanthrolines (- 0,1 à - 0,5 V).

Ce travail est orienté suivant deux lignes principales :

1) L'étude de la réaction primaire de désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ suivant la réaction :

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + Q^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + Q^{+\cdot}$$

Les constantes de désactivation k_q pour toute la série d'intercepteurs Q^{2+} ont été déterminées. Certains paramètres intervenant sur ces constantes de vitesse telle que la force ionique du milieu ont été étudiés.

Enfin la gamme étendue de potentiel redox (- 0,1 à - 0,8 V) que présentent les composés choisis a permis de tester les théories concernant les réactions de transfert d'électrons.

2) L'étude des rendements en hydrogène et des vitesses de dégagement de H_2 obtenus avec chaque relais nous a conduit à proposer une corrélation entre le potentiel redox d'un relais d'e^- et son "efficacité" dans le système modèle étudié.

BIBLIOGRAPHIE DU 1er Chapitre

1. A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, P. KELLER, H. KAGAN
Nouv. J. Chim. 2 (1978) 547

2. P. QUENEY "Eléments de météorologie" (Masson 1974)

3. Solar energy. Photochem. conversion and storage, NE 1977:6 (Project 556 2071), S. Clarsson and L. Engström Eds.
3a p. II.3, 3b p. I.3. 3c p. II.20 3d p. IV 4

4. J.R. VAILLANT
Utilisations et promesses de l'énergie solaire, Librairie de l'enseignement technique (1976)

5. L. THORINGTON
Photochem. Photobiol. 32 (1980) 117

6. R. DUMON
"Energie solaire et stockage d'énergie" (Masson 1972)

7. V. BALZANI, L. MOGGI, M.F. MANFRIN, F. BOLLETTA, M. GLERIA,
Science, 189 (1975) 852

8. J.R. BOLTON
Solar Power and Fuels, Academic Press, New-York, San Francisco, London 1977

9. "Solar energy" Chem. Conv. and Storage . Ed. R.R. Hautala, R.B. King, C. Kutal
(The Humana Press, Clifton, 1979)

10. M. CALVIN
Solar Energy, edited by R. Hautala, R.B. King and C. Kutal. The Humana Press, Clifton, New Jersey (1979)

11. M. CALVIN
Photochem. Photobiol. 23 (1976) 425

12. R.A. ALBERTY, F. DANIELS
John Wiley and sons, New York (1979), p. 185

13. P. HAGENMULLER
La Recherche 81 (1977) 756

14. B.V. KORIAKIN, T.S. DZHABIEV, A.E. SHILOV
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 233 (1977) 620

15. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE
Nouv. J. Chim. 1 (1977) 449

16. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H. KAGAN
Nouv. J. Chim. 4 (1980) 377

17. K. KALYANASUNDARAM, J. KIWI, M. GRATZEL
Helv. Chim. Acta 61 (1978) 2720

18. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL
Nouv. J. Chim. 3 (1979) 423

19. K. KALYANASUNDARAM, M. GRATZEL, 18 (1979) 701

20. V. BALZANI, F. BOLETTA, M.T. GANDOLFI, M. MAESTRI
Top. Curr. Chem. 75 (1978) 1

21. A.I. KRASNA
Photochem. Photobiol. 29 (1979) 267

22. L. MICHAELIS, E.S. HILL
J. Gen. Physiol. 16 (1933) 859

23. R.F. HOMER, G.C. MEES, T.E. TOMLINSON
J. Sci. Food. Agric. 11 (1960) 309

24. C.R. BOCK, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN
JACS 96 (1974) 4710

25. C.R. BOCK, J.A. CONNOR, A.R. GUTIERREZ, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN
B.P. SULLIVAN, J.K. NAGLE,
JACS 101 (1979) 4815

26. A. PICCINI, L. MARINO
Z. Anorg. Allg. Chem. 32 (1902) 55

27. D.E. GREEN, L.H. STICKLAND
Biochem. J. 28 (1934) 898

28. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL
Nouv. J. Chim. 5 (1981) 291

29. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL
Nouv. J. Chim. 4 (1980) 623

30. R.G. CARR, G.A. SOMORJAI
Nature 290 (1981) 576

31. T. KAWAI, T. SAKATA
Chem. Lett. (1981) 81

32. F. CHOJNOWSKI, P. CLECHET, J.R. MARTIN, J.M. HERRMANN
Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 555

33. E. AMOUYAL, P. KELLER, A. MORADPOUR
J.C.S. Chem. Comm. (1980) 1019

34. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL
J.C.S. Faraday I, 78 (1982) 3331

35. I. OKURA, N. KIM-THUAN
J.C.S. Faraday I 77 (1981) 1411

36. J.R. BOLTON
J. of Solid State Chem. 22 (1977) 3

37. A.H. ALBERTS, K. TIMMER, A. MACKOR, J.G. NOLTES
Abstract VI 1, p. 213 ; Book of Abstracts ; 3 rd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Boulder (Colorado) USA) (August 1980)

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

A. Spectroscopie par éclair laser

1. Généralités

Pour la détermination des constantes de vitesse des réactions intervenant entre le colorant et les différents intercepteurs, nous avons utilisé la méthode de photolyse par éclair laser.

Cette méthode consiste à irradier le système étudié par un éclair bref et intense. L'étude de l'évolution au cours du temps du système perturbé se fait par spectroscopie d'absorption ou d'émission.

2. Système d'excitation

a) Laser à azote

Nous avons utilisé essentiellement comme source d'excitation un laser à azote délivrant des impulsions de 3 ns à une longueur d'onde de 337,1 nm.

Ce laser (voir figure 5) est composé d'un condensateur plan traversé d'un canal de section rectangulaire (1,5 x 15 mm) dans lequel circule l'azote. L'amplification de l'émission spontanée se fait par pompage transversal : les ondes issues de l'éclateur au moment de la décharge du condensateur se déplacent le long du canal à la vitesse de la lumière. La transition électronique principalement concernée est $C^3\Pi_u \longrightarrow B^3\Pi_g$; moins de 1 % de la lumière émise est constituée de raies situées à 357,6 nm et 315,6 nm. Une tension de 20 kV et une pression d'azote de 40 mbar sont les conditions optimales de fonctionnement. L'énergie de l'impulsion laser est de 200 µJ.

b) Laser YAG

Pour quelques composés, les phénanthrolines en particulier, il était nécessaire de disposer d'une source permettant d'exciter sélectivement le $Ru(bipy)_3^{2+}$ sans exciter ces composés. Pour cela nous avons utilisé un laser YAG (Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements d'Orsay) délivrant des impulsions à 530 nm ou à 353 nm (voir Figure 6). L'énergie maxi-

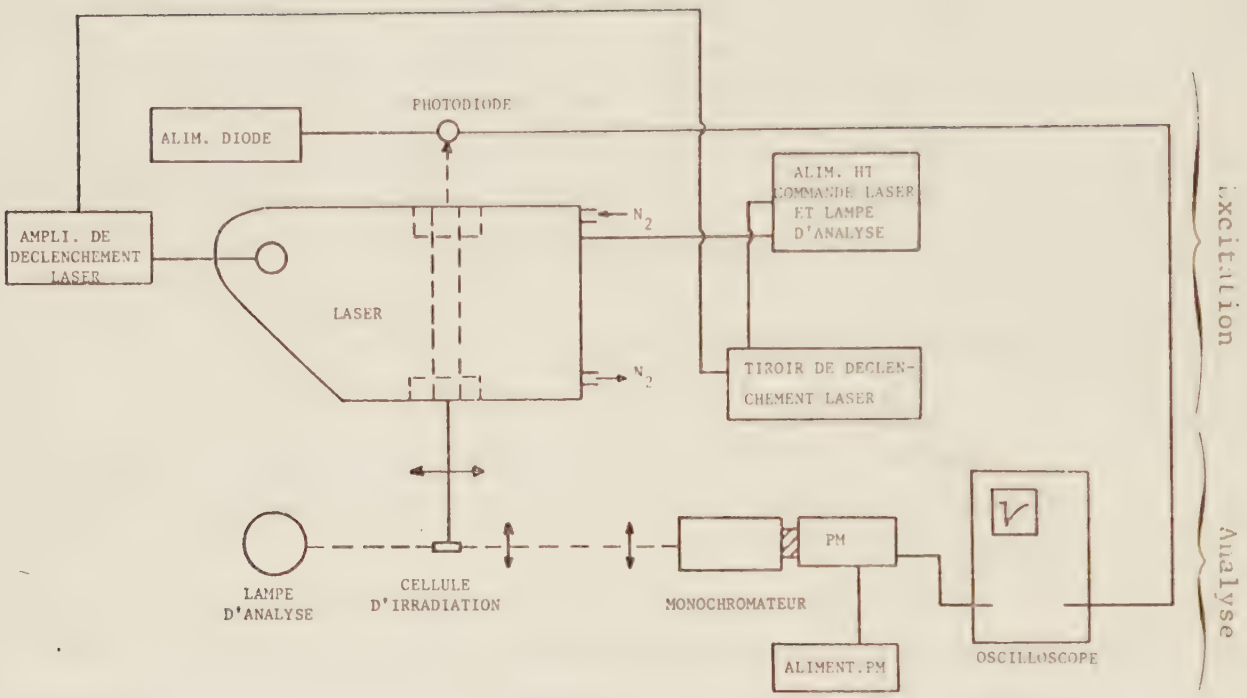


Figure 5 : Dispositif de spectroscopie par éclair laser (N_2)

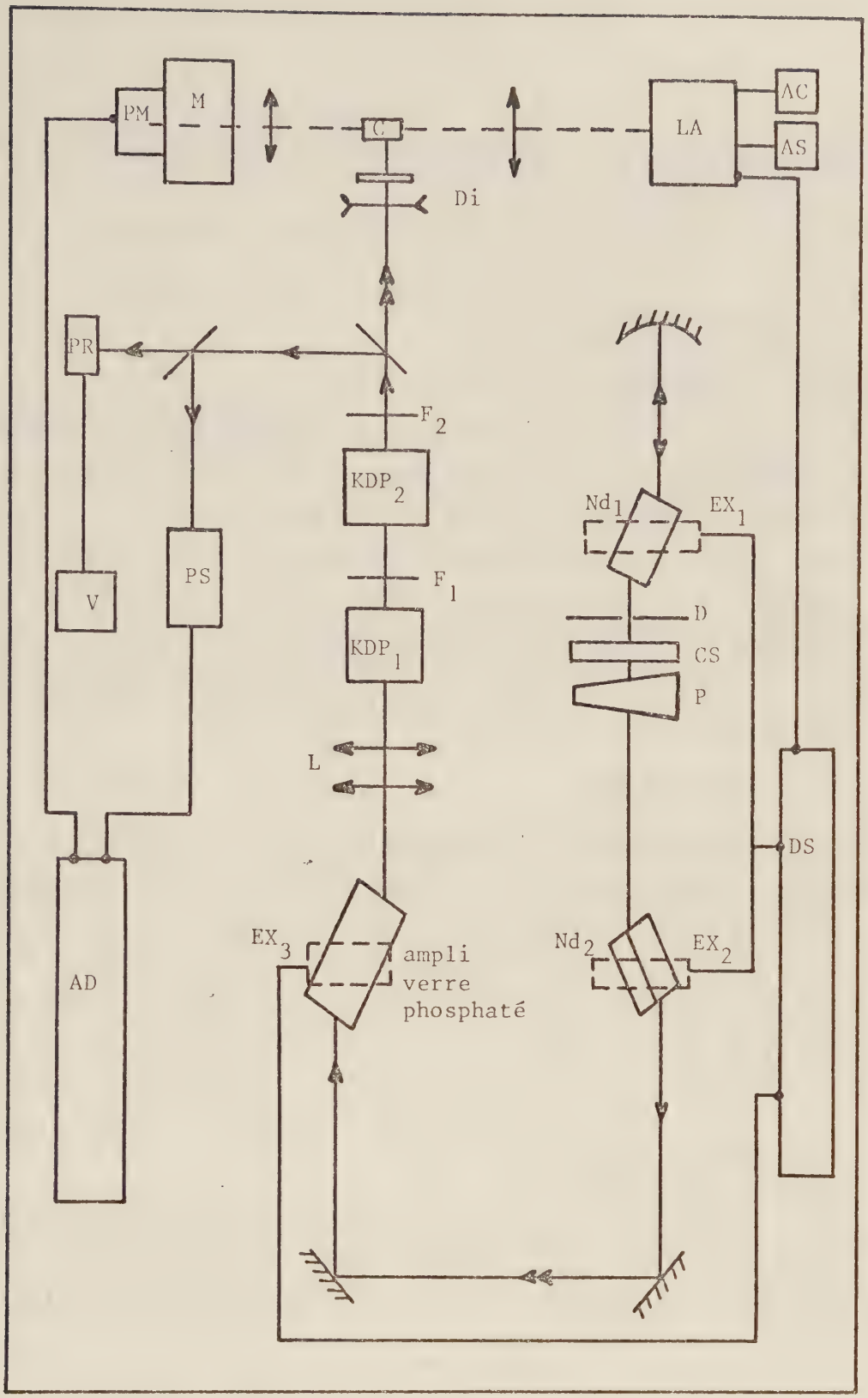


Figure 6 : Dispositif de photolyse par laser YAG pulsé
DS : déclenchement synchronisé ; EX : pompage optique ; Nd : barreau de YAG : CS colorant saturable ; P : réflecteur prismatique ; KDP : convertisseurs de fréquence ; F : filtres. D : diaphragme ; PS : photodiode de synchronisation ; PR : photodiode de mesure de puissance par le voltmètre V ; LA : lampe flash d'analyse alimentée en continu (AC) ou en surtensée (AS) ; C : cellule ; M : monochromateur ; PM : photomultiplicateur ; AD : acquisition de données.

mum disponible à 353 nm est d'environ 10 mJ pour une durée d'impulsion de 3 ns à mi-hauteur.

3. Système d'analyse

a) Laser N_2

- En spectroscopie d'émission, l'analyse se fait orthogonalement à l'excitation laser. Un monochromateur (Jobin Yvon H 25) permet de sélectionner la longueur d'onde d'analyse (voir Figure 5). Ce signal lumineux est alors converti en signal électrique par un photomultiplicateur (RCA type 1 P 28), puis amplifié et observé sur un oscilloscope (Tektronix 7904 500 MH_z) où il est photographié (films Polaroïd 3000 et 10000 ASA).

- En spectroscopie d'absorption le système d'analyse comporte en outre une source d'analyse pulsée (Xénon).

b) Laser YAG

Un dispositif d'analyse rapide (Tektronix R 7912) couplé à un ordinateur PDP8 effectue la mémorisation et le traitement du signal en temps réel ; le signal est enregistré sur table traçante. En absorption le système d'analyse comprend une source (Arc Xe 75 W pulsé) pouvant être utilisée en continu ou en surtension pour la mesure des durées de vie longues ($\tau > 50$ µs).

4. Cellule d'irradiation

La cellule est un parallèlépipède en quartz suprasil à 4 faces optiques (20 x 2 mm). Un diaphragme limite en hauteur (1 mm) la surface exposée au faisceau laser. L'analyse est effectuée sur le premier millimètre face à l'excitation laser.

5. Méthode de détermination des constantes cinétiques

a) Principe de la méthode de détermination des k_q

En absence d'intercepteur, l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ se désactive selon la réaction suivante :

$$Ru(bipy)_3^{2+*} \xrightarrow{k_o} Ru(bipy)_3^{2+} \qquad (II.1)$$

En présence d'un intercepteur Q^{2+} la réaction de désactivation est :

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + Q^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + Q^{+\cdot} \qquad (II.2)$$

La cinétique de disparition de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ est donnée par la relation :

$$\frac{-d\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]}{dt} = k_o\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right] + k_q\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]\left[Q^{2+}\right]$$

$$= k_{obs}\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]$$

k_o et k_{obs} étant les constantes de vitesse observées expérimentalement de disparition de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en absence et en présence de Q^{2+}, respectivement. Cette relation entraîne :

$$k_{obs} = k_o + k_q\left[Q^{2+}\right]$$

La méthode consiste à déterminer la constante de vitesse k_{obs} pour différentes concentrations de Q^{2+}. La constante de vitesse de désactivation k_q est alors donnée par la pente de la droite $k_{obs} = f(\left[Q^{2+}\right])$.

Cette méthode est illustrée par les oscillogrammes A et B de la figure (7A-7B). Ceux-ci montrent la cinétique de décroissance de l'émission à 600 nm du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en absence (réaction [II.1], Fig. 7 A) et en présence (réaction [II.2], Fig. 7 B) du dichlorure de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium (noté $SPQR_2^{2+},2Cl^-$) (3.10^{-4} mole l^{-1}).

Notons que l'espèce excitée $Ru(bipy)_3^{2+*}$ peut être suivie soit par son absorption à 370 nm, son émission à 600 nm soit par le repeuplement de l'état fondamental du $Ru(bipy)_3^{2+}$ à 450 nm.

On peut mettre en évidence la réaction [II.2] en suivant la disparition de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et la formation de $Q^{+\cdot}$ à la longueur d'onde du maximum d'absorption du radical (λ_{max}).

L'oscillogramme montre la formation du radical cation $SPQR_2^+$ par son absorption à 605 nm : (fig. 7 C)

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + SPQR_2^{2+} \longrightarrow Ru(bipy)_3^{3+} + SPQR_2^{+\cdot}$$

La comparaison des oscillogrammes B et C montre que la vitesse de désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ est égale à la vitesse de formation de $SPQR_2^{+\cdot}$

A

B

D

C

Figure 7 : Exemples d'oscillogrammes pour une solution aqueuse (pH5) de $Ru(bipy)_3^{2+}$ + $SPQR_2^{2+}$. A. Evolution en fonction du temps de l'émission de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ en absence de $SPQR_2^{2+}$ à λ = 600 nm (balayage 200 ns/div) ; B. idem que A en présence de $SPQR_2^{2+}$ (3.10^{-4} M) (balayage 200 ns/div) C. Evolution de l'absorption à λ = 605 nm de la solution $Ru(bipy)_3^{2+}$ (balayage 200 ns/div) (formation de $SPQR_2^{+\cdot}$) D. idem que C (disparition de $SPQR_2^{+\cdot}$) (balayage 50µs/div)

b) Détermination de k_b

La réaction [II.3] est la réaction de retour de la réaction [II.2]:

$$Ru(bipy)_3^{3+} + Q^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + Q^{2+} \qquad (II.3)$$

Elle peut être observée en suivant la disparition du radical $Q^{+\cdot}$ par son absorption à la longueur d'onde d'absorption maximale.

L'oscillogramme D est obtenu dans les mêmes conditions que l'oscillogramme C mais à un temps beaucoup plus long. Il représente la cinétique (2^e ordre) de disparition du radical cation $SPQR_2^{+\cdot}$ suivant la réaction :

$$Ru(bipy)_3^{3+} + SPQR_2^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + SPQR_2^{2+}$$

Ce dernier type d'oscillogramme permet (connaissant la valeur du coefficient d'extinction ε_{605} de $Q^{+\cdot}$) de déterminer la constante de vitesse k_b de la réaction de retour aux réactifs initiaux(réaction [II.3]).

La réaction étant d'ordre 2, si p est la pente de la droite obtenue en portant $\frac{1}{\Delta D}$ en fonction du temps t, la constante de vitesse k_b est égale à :

$k_b = \varepsilon_{Q^{+\cdot}} \cdot \ell \cdot p$ où $\varepsilon_{Q^{+\cdot}}$ est le coefficient d'extinction de $Q^{+\cdot}$ à la longueur d'onde d'analyse et ℓ le trajet optique en cm.

B. Préparation des solutions

1. Produits chimiques

Le complexe du ruthénium tris-bipyridine, les chlorures de viologènes et d'orthophénanthrolines et le platine colloïdal ont été préparés par P. Keller et A. Moradpour (Lab. de Synthèse Asymétrique d'Orsay). Les détails des procédés de préparation et de purification sont donnés en référence (1). Rappelons que les viologènes et les orthophénanthrolines ont été obtenus d'après la procédure d'Homer et Tomlinson [2] par N-alkylation des bipyridines et phénanthrolines correspondantes par des halogénures ou dihalogénures d'alkyle à l'exception du tétrafluoroborate de 1',1''-triméthylène-bis (1-méthyl 4,4'-bipyridinium) (noté $Me_3MV_2^{4+}$) préparé par A. Deronzier (Lab. d'Electrochimie organique et analytique de Grenoble), ainsi que du méthyl viologène et du dibromure de 1,1'-diheptyl 4,4'-bipyridinium (noté C_7MV^{2+}) que nous avons utilisés sous leur forme commerciale (Sigma).

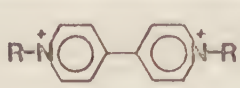
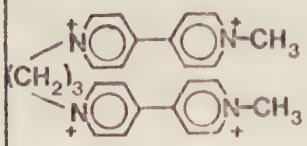
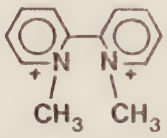
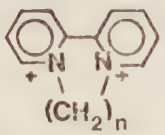
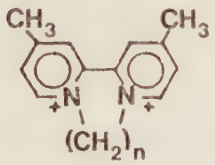
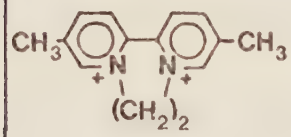
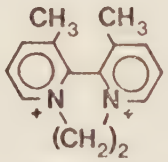
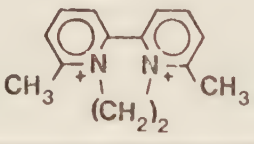
FORMULE	N°	NOTATION	$E_{1/2}$ (V,ENH)
 $R = CH_3$	1	MV^{2+}	-0,44
$R = CH_2-CH_2-OH$	2	$SPQR_1^{2+}$	-0,40
$R = CH_2-C_6H_5$	3	$SPQR_2^{2+}$	-0,33
$R = CH(CH_3)_2$	4	C_3MV^{2+}	-0,45
$R = (CH_2)_6-CH_3$	5	C_7MV^{2+}	-0,41
	6	$Me_3MV_2^{4+}$	-0,31
	10	SPQ_0^{2+}	-0,72
 n = 2	11	SPQ_2^{2+}	-0,37
n = 3	12	SPQ_3^{2+}	-0,55
n = 4	13	SPQ_4^{2+}	-0,65
 n = 2	14	$4,4'-SPQ_2^{2+}$	-0,49
n = 3	15	$4,4'-SPQ_3^{2+}$	-0.70
n = 4	16	$4,4'-SPQ_4^{2+}$	-0,78
	17	$5,5'-SPQ_2^{2+}$	-0,48
	18	$3,3'-SPQ_2^{2+}$	-0,59
	19	$6,6'-SPQ_2^{2+}$	-0,48

Tableau II.1. : cations de 2,2' et 4,4'-bipyridinium utilisés comme relais d'électron R^{2+} avec le potentiel $E_{1/2}$ ($R^{2+}/R^{+\cdot}$) en volt

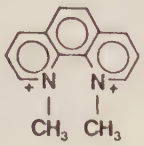
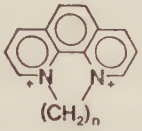
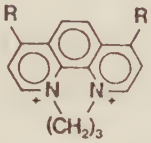
FORMULE	N°	NOTATION	$E_{1/2}$ (V,ENH)
	21	OP_0^{2+}	-0,51
 n = 2	22	OP_2^{2+}	-0,25
n = 3	23	OP_3^{2+}	-0,13
n = 4	24	OP_4^{2+}	-0,45
 R = CH_3	25	4,7-dm OP_3^{2+}	-0,40
R =	26	4,7-dp OP_3^{2+}	-0,31

Tableau II.2. : cations dérivés de la 1,10-phénanthroline utilisés comme relais d'électrons (R^{2+}), de potentiel redox $E_{1/2}$ ($R^{2+}/R^{+\cdot}$).

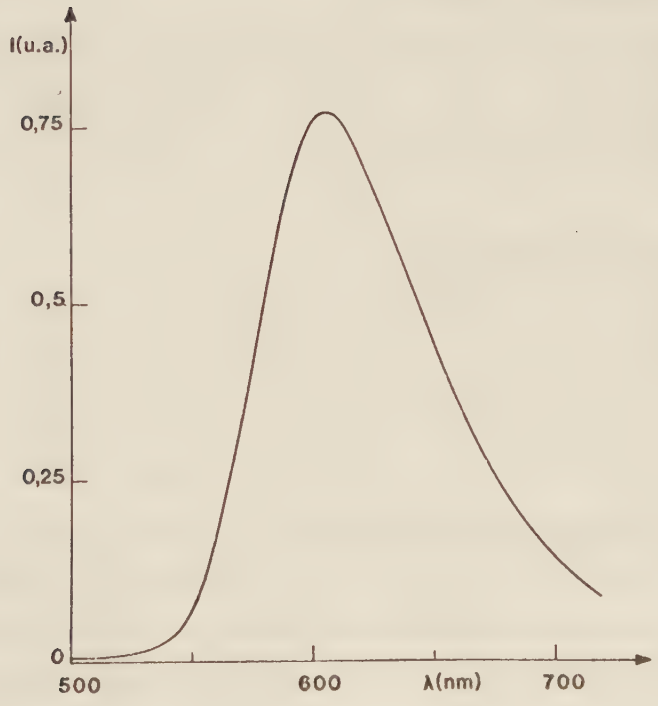


Figure 8 : Spectre d'émission du $Ru(bipy)_3^{2+}$ en solution aqueuse

Ajoutons que tous les produits utilisés sont des chlorures sauf $Me_3MV_2^{4+}$ et C_7MV^{2+}. Les potentiels redox de certains de ces produits sont donnés dans la littérature [4] mais dans l'acétonitrile comme solvant. P. Keller et A. Moradpour les ont redéterminés (à l'exception du C_7MV^{2+} et de $Me_3MV_2^{4+}$) dans l'eau (tampon phosphate pH7) par voltampérométrie cyclique sur électrode de mercure à goutte pendante. Les tab. II.1 et II.2 donnent la liste des composés avec la formule développée, la notation utilisée dans ce travail et le potentiel redox correspondant.

Tous ces composés étant très hygroscopiques, nous les avons conservés sous vide en présence de P_2O_5.

Le complexe de ruthénium est un chlorure hydraté de formule $Ru(bipy)_3Cl_2,6H_2O$. Le spectre d'émission du $Ru(bipy)_3^{2+}$ dans l'eau est donné figure 8.

Le platine colloïdal a été obtenu par réduction d'une solution de chloroplatinate de potassium par du borohydrure de sodium en présence d'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur [1][5].

L'EDTA employé était un produit du commerce (Fluka Puriss).

2. Dégazage des solutions

L'oxygène dissous en solution étant un intercepteur de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$, les solutions ont été désaérées par deux méthodes : i) cycles de refroidissement/réchauffement sous vide. ii) barbotage d'argon.

3. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des viologènes et des phénanthrolines ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Acta M IV et sont donnés sur les Fig.9 et 10. A leur examen nous pouvons faire les remarques suivantes :

1°) Pour les dérivés de la 4,4'-bipyridine.

Les spectres de ces cinq dérivés (MV^{2+}, $SPQR_1^{2+}$, $SPQR_2^{2+}$, C_3MV^{2+}, C_7MV^{2+}) sont très semblables (Fig.9a et 10a), la longueur de la chaine ayant peu d'influence sur l'absorption ultraviolette.

2°) Pour $Me_3MV_2^{4+}$: son spectre (Fig.10a) est à rapprocher des précédents. Notons néanmoins que ce composé présente une absorption non négligeable aux longueurs d'onde supérieures à 350 nm.

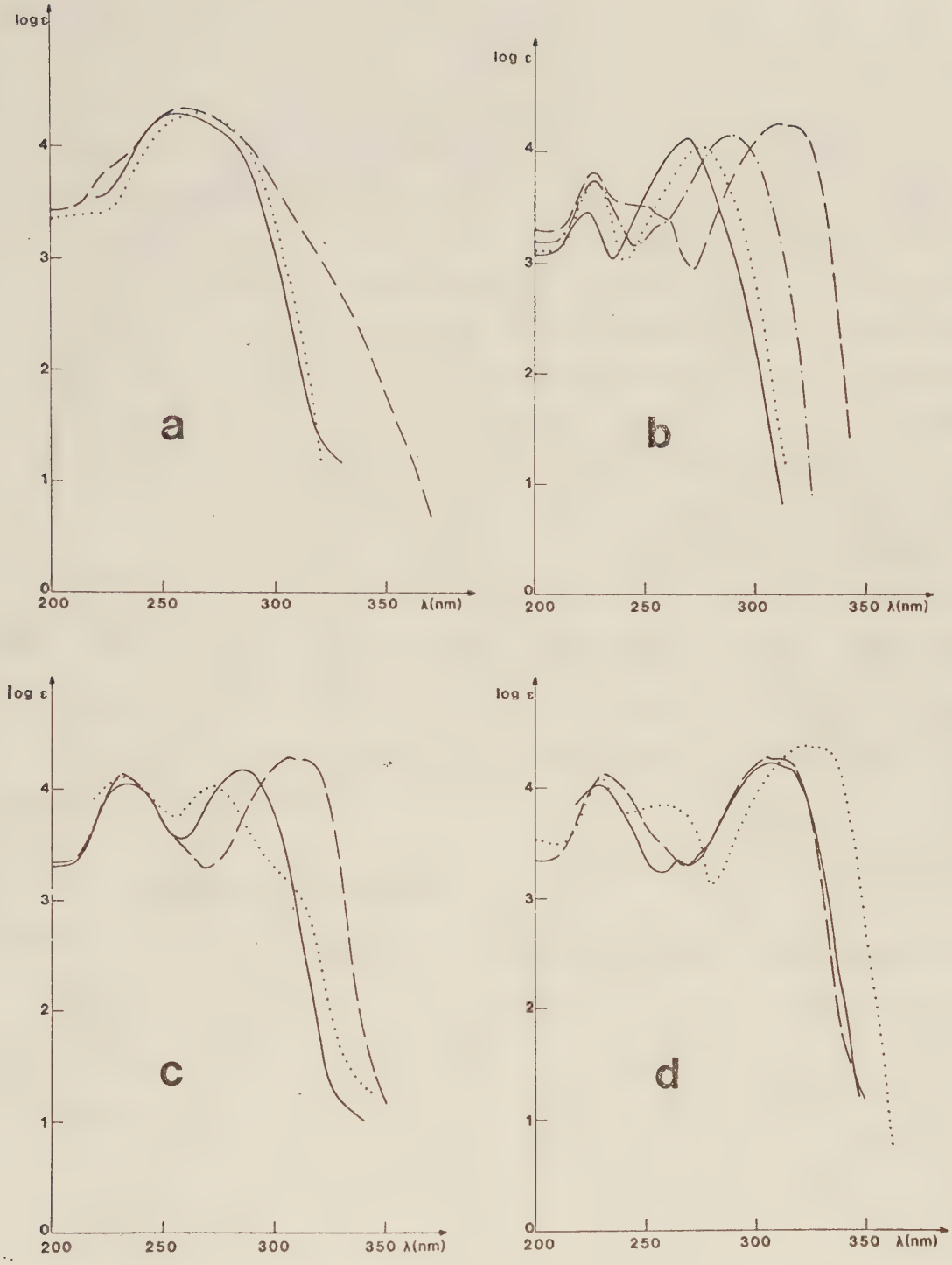


Figure 9 : Spectres d'absorption en solution aqueuse des composés 1 à 3 et 10 à 19

a —— MV^{2+} , ... $SPQR_1^{2+}$, -- $SPQR_2^{2+}$,

b —— SPQ_0^{2+}, --- SPQ_2^{2+} , -.- SPQ_3^{2+}, ... SPQ_4^{2+}

c -- 4,4'-SPQ_2^{2+}, —— 4,4'-SPQ_3^{2+} , ... 4,4'-SPQ_4^{2+}

d —— 3,3'-SPQ_2^{2+}, -- 4,4'-SPQ_2^{2+}, ... 5,5'-SPQ_2^{2+}

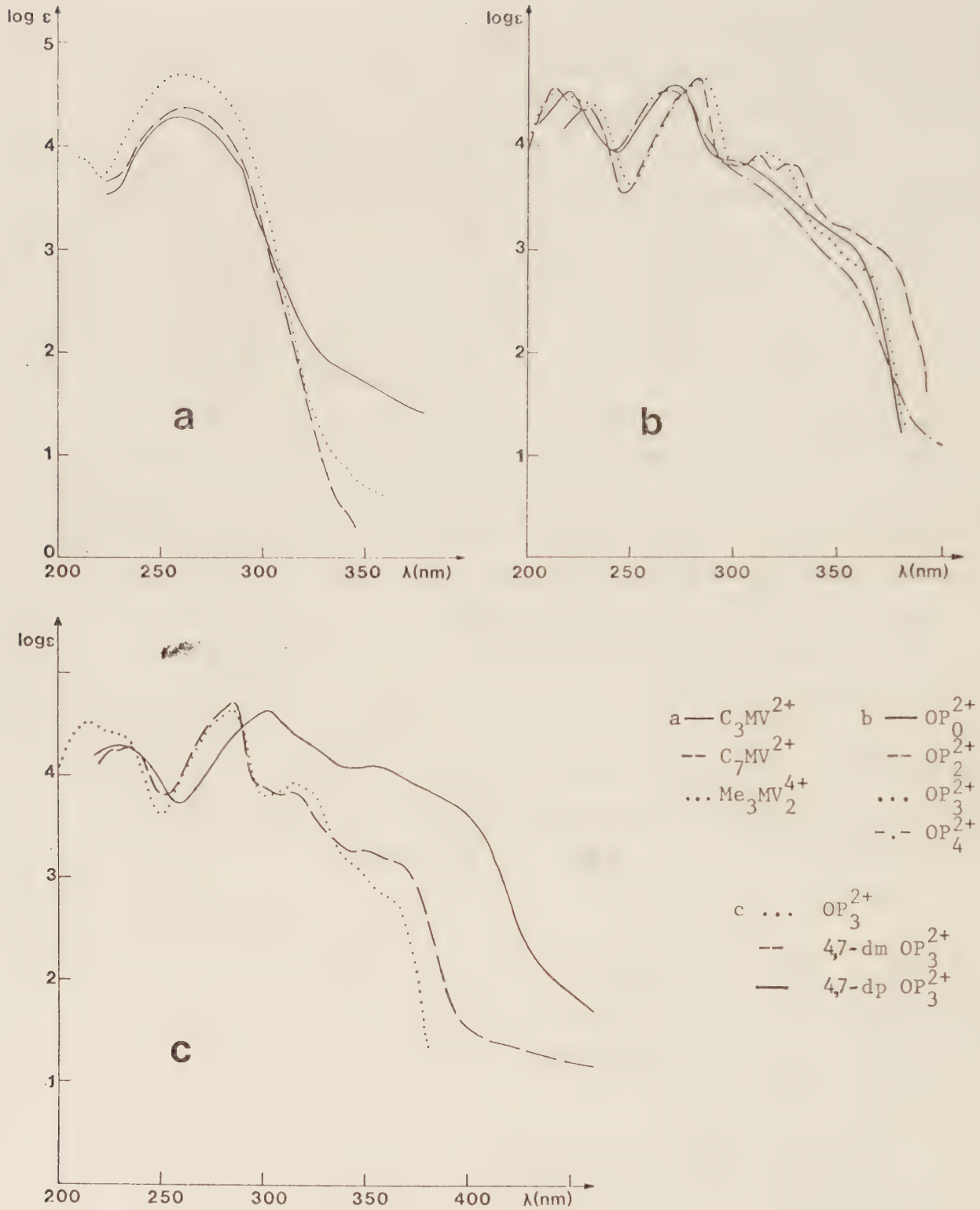


Figure 10 : Spectres d'absorption en solution aqueuse des composés 4 à 6 et 21 à 26

3°) Pour les dérivés de la 2,2'-bipyridine (Fig.9b,c et d) : l'introduction d'un pont éthylénique déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (SPQ_o^{2+} , SPQ_2^{2+}). L'accroissement de la chaine reliant les deux atomes d'azote déplace ce maximum vers les courtes longueurs d'onde (SPQ_n, n=2,3,4 et 4,4'-SPQ_n n = 2,3). Cet effet, bien que plus faible, s'observe également lors de l'introduction de groupements méthyles (comparer SPQ_2^{2+} à m,m'SPQ_2^{2+} m = 3,4,5 et SPQ_3^{2+} à 4,4'-SPQ_3^{2+}).

4°) Pour les orthophénanthrolines (Fig.10b et 10c) l'accroissement de la longueur de la chaine reliant les deux atomes d'azote ($\square P_n^{2+}$ n = 0,2,3) entraine un déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Cet effet devient négligeable pour n = 4 (OP_4^{2+}), le spectre de ce composé présentant un maximum voisin de celui du composé OP_o^{2+}. L'introduction de groupements méthyles (4,7-dm OP_3^{2+}) a peu d'influence sur le spectre d'absorption. Le remplacement de deux hydrogènes par deux groupements phényles apporte, par contre, une modification nette du spectre (OP_3^{2+} et 4,7-dp OP_3^{2+}).

Il apparait que la plupart des viologènes n'absorbent pas le rayonnement laser de 337 nm. Certains viologènes et phénanthrolines absorbent à cette longueur d'onde, c'est pourquoi nous avons utilisé le laser YAG à 353 nm ou 530 nm.

4. Conditions expérimentales

Pour les expériences de spectroscopie par éclair laser la densité optique des solutions est de l'ordre de 1 pour un trajet d'optique de 1 cm ($1,8.10^{-4}$ mole l^{-1} en $Ru(bipy)_3^{2+}$ à λ = 337 nm)

Les solutions aqueuses sont désaérées et tamponnées à pH5 (tampon eau/acétate). Ce pH correspond au rendement maximum de production d'hydrogène[1]. La force ionique de ce tampon est de 0,176 mole l^{-1}. Par dilution du tampon père nous avons fait varier la force ionique dans une série de mesures (le pH restant égal à 5). Il faut, dans le cas particulier des forces ioniques faibles, (μ < 0,01 mole l^{-1}), tenir compte de la variation des réactifs.

Pour les expériences d'irradiation continue en présence d'EDTA, destinées à la génération de radicaux cations (cf. chap. III) les solutions sont tamponnées à pH7 (tampon eau/phosphate), pH où ces radicaux sont plus stables.

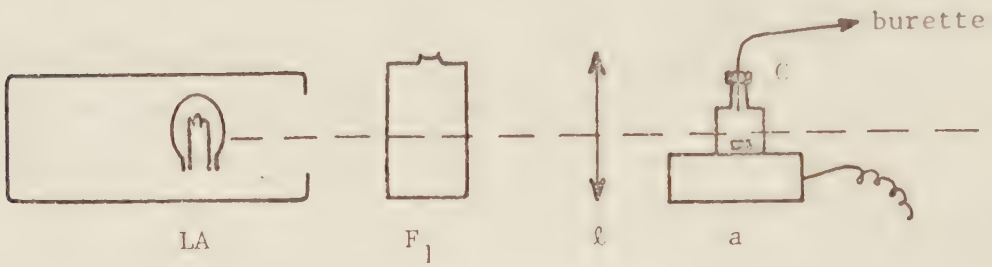
C. Montage utilisé pour la génération photochimique de monocations

Le montage d'irradiation est le suivant : la source (Zenith 4000) est un arc xénon XBO 2500 W. Un filtre à eau absorbe la composante infrarouge du spectre, un filtre (Corning 052) absorbe les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 350 nm.

Le spectre d'absorption de la solution irradiée est pris par référence au tampon phosphate.

D. Principe de la méthode de mesure de volume d'hydrogène

1. Montage d'irradiation



Ce montage se compose de : (i) une source lumineuse LA qui est un projecteur de diapositives (Rollei P 360) équipé d'une lampe quartz-halogène (250 W), (ii) un filtre liquide F_1 au sulfate de cuivre ($400 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$) (iii) une lentille convergente ℓ permettant de concentrer le faisceau lumineux sur la cellule C (iii) une cellule d'irradiation cylindrique Cd'un volume de 30 cc reliée à la burette de mesure décrite plus bas. Pendant l'irradiation la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique a.

2. Dispositif de mesure des gaz dégagés

Ce montage, dont le principe a été décrit par Davis et Stevenson[6], est composé d'une burette automatique graduée reliée à un détecteur électronique pilotant un enregistreur.

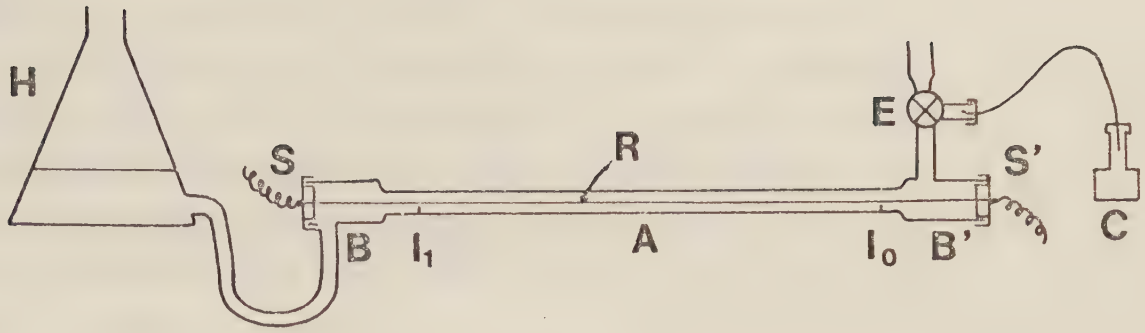
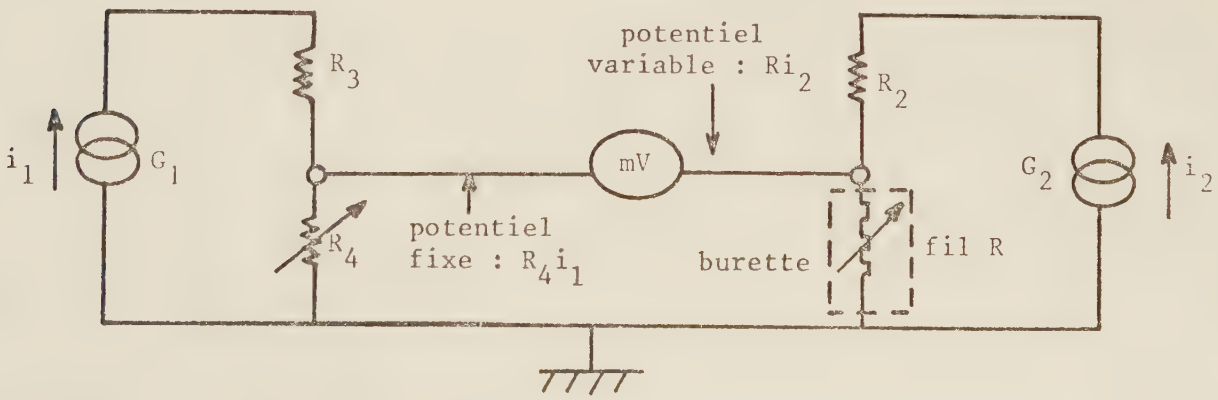


Figure 11 : appareil de mesure des gaz produits

La burette joue le rôle de manomètre à mercure. Elle est composée d'un tube en verre calibré (A : diamètre intérieur $\emptyset$ = 2 mm, longueur $\simeq$ 60 cm) auquel sont soudés 2 tubes (B et B' de diamètre plus grand) à chacune de ses extrémités. Chacun de ces tubes est fermé par un septum (S et S') et l'ensemble est traversé au centre par un fil métallique R(GILFY nickel-chrome 60 Ω m^{-1} $\emptyset$ = 0,14 mm). L'une des extrémités B est reliée par un tuyau souple à un réservoir de mercure de grand diamètre H. A l'autre extrémité B' un robinet à 3 voies (E) permet de faire communiquer la burette avec l'extérieur ou avec la cellule d'irradiation.

Le principe de fonctionnement de l'ensemble est le suivant. Le fil résistant placé à l'intérieur du tube constitue une branche d'un pont de Wheatstone. Ce pont est alimenté par un générateur de courant constant (G_2).



La cellule étant en communication avec la burette, la production d'un gaz entraine une variation ΔP de la pression de gaz à l'intérieur du tube qui repousse la colonne de mercure d'une longueur Δl. La variation corrélative de longueur Δl de fil mouillé par le mercure provoque à son tour une variation proportionnelle ΔR de sa résistance. Le courant i_2 passant dans le fil étant constant, ceci impose une variation ΔV de tension par rapport à une tension de référence (ici $R_4 i_1$, G_1 étant un générateur de courant constant) :

$$\Delta V = \Delta R . i_2$$

Cette variation linéaire de voltage est enregistrée à l'aide d'un millivoltmètre (enregistreur Sefram BGD).

La mise en oeuvre de l'appareil se fait de la façon suivante. On remplit le tube de mercure jusqu'au repère ℓ_o (Fig.11) en agissant sur le robinet à 3 voies (E). A l'aide d'un potentiomètre permettant de modifier la valeur de R_4 on équilibre le pont, fixant ainsi l'origine. Par injection d'argon dans la burette, on déplace ensuite le niveau du mercure jusqu'au repère ℓ_1. A l'aide d'un autre réglage électronique on fixe le courant i_2 afin que le déplacement $\ell_1 - \ell_o$ en centimètres ait la même valeur numérique que la variation correspondante du voltage en millivolts. Le niveau du mercure est alors ramené au repère ℓ_o et le robinet E mis en position de relier la cellule à la burette. L'appareil est alors prêt pour enregistrer l'évolution du dégagement des gaz en fonction du temps d'irradiation. Les tracés obtenus fournissent les deux renseignements suivants : (i) le volume total de gaz dégagé après une durée donnée (ii) et leur vitesse de dégagement. L'injection de volumes connus de gaz à l'aide d'une seringue permet de vérifier l'étalonnage de l'appareil.

BIBLIOGRAPHIE du Chapitre II

1. P. KELLER
Thèse d'Etat 1981, Université Paris XI, Orsay

2. R.F. HOMER, T.E. TOMLINSON
J. Chem. Soc. (1960) 2498

3. M. FURUE, S. NOZAKURA
Chem. Lett. (1980) 821

4.(a) C.L. BIRD, A.T. KUHN
Chem. Soc. Rev. 10 (1981) 49

(b) S. HUNIG, J. GROSS
Tetrahedron Lett. 21 (1968) 2599

5. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H. KAGAN
Nouv. J. Chim. 4 (1980) 377

6. D.D. DAVIS, K.L. STEVENSON
J. Chem. Educ. 54 (1977) 394

CHAPITRE III

Mise en évidence de la réaction de transfert d'électron

Afin de vérifier que la réaction entre le colorant excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et le relais d'électron est bien une réaction de transfert d'électron, nous avons irradié par la lumière continue des solutions mixtes de $Ru(bipy)_3^{2+}$ et de relais d'électron R^{2+} en présence d'un donneur d'électrons, l'EDTA, et nous avons déterminé, à différents temps d'irradiation, le spectre d'absorption de ces solutions. Nous avons pu ainsi obtenir le spectre d'absorption de la forme semi-réduite $R^{+\cdot}$ du relais R^{2+}.

A. Principe de la méthode

1. Cas du méthyl viologène MV^{2+} ; application aux autres relais d'électron

Revenons en détail sur le mécanisme des réactions qu'engendre l'illumination continue de solutions contenant $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+}, EDTA et Pt colloïdal (voir chap. I). L'énergie lumineuse porte les molécules de colorant à un état excité de caractère triplet $Ru(bipy)_3^{2+*}$, pouvant être détecté par son absorption (λ_{max} = 360 nm) ou son émission (λ_{max} = 605 nm)

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad \text{(III.1)}$$

Cette espèce fortement réductrice réagit avec le méthyl viologène MV^{2+}, avec une constante de vitesse égale dans nos conditions expérimentales (μ = 0,176 mole l^{-1}, pH5) à $k_q = 1{,}03 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (Chap. IV) et Réf. (1).

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \qquad \text{(III.2)}$$

Cette réaction peut également être mise en évidence par l'absorption caractéristique du radical cation $MV^{+\cdot}$ à 600 nm.

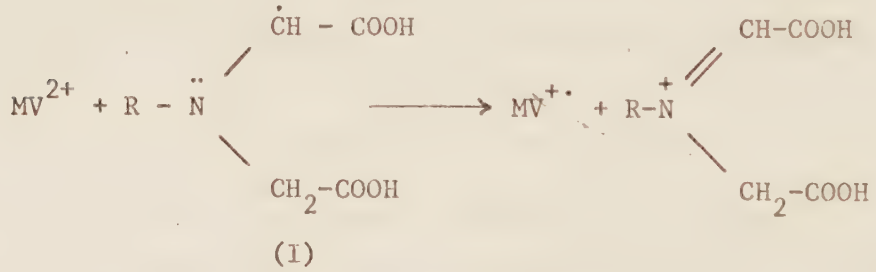
La forme oxydée du colorant, $Ru(bipy)_3^{3+}$, peut disparaître par les deux voies compétitives suivantes :

réaction de retour $Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + MV^{2+}$ (III.3)

réduction par l'EDTA $Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA^{+}_{ox}$ (III.4)

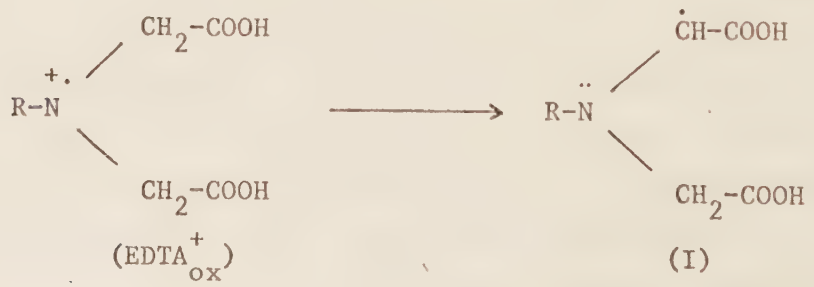
L'étude par excitation laser de solutions contenant soit les deux composés colorant et méthyl viologène,soit les trois composés colorant, méthyl viologène et EDTA, permet la détermination des constantes de vitesse k_b et k_{ox}. La constante de vitesse du deuxième ordre k_b a été trouvée indépendante du pH et égale à $k_b = 2,8 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (1). La constante de vitesse k_{ox} dépend par contre du pH, et son estimation à pH5 fournit la valeur $k_{ox} = 1,1 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ (1). A pH7, on n'observe pas, par spectroscopie par éclair laser, la disparition de $MV^{+\cdot}$, mais on note plutôt une seconde formation de $MV^{+\cdot}$ plus lente que la première (1). On constate donc que $MV^{+\cdot}$ est relativement stable.

L'oxydation de l'EDTA est une réaction irréversible et conduit à des produits de dégradation par une séquence de réactions dépendant du pH(1). Certainesdes espèces intermédiaires apparaissant lors de ces réactions ont un caractère fortement réducteur et conduisent à envisager d'autres voies de réduction du méthyl viologène. A pH égal ou supérieur à 7 par exemple, la lente formation de $MV^{+\cdot}$ observée précédemment peut être expliquée par la réaction suivante :



(I) (III.5)

le radical (I) provenant de la déprotonation de $EDTA^{+}_{ox}$:



(III.6)

Au contact d'un catalyseur tel que le platine colloïdal [1][2], les radicaux cations $MV^{+\cdot}$ cèdent leur électron au proton de l'eau pour conduire à l'hydrogène :

$$MV^{+\cdot} + H^+ \xrightarrow{cat} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (III.7)$$

Mais, il a été aussi montré que le platine colloïdal catalyse l'hydrogénation irréversible des radicaux cations $MV^{+\cdot}$ et du méthyl viologène MV^{2+} [1][3][4].

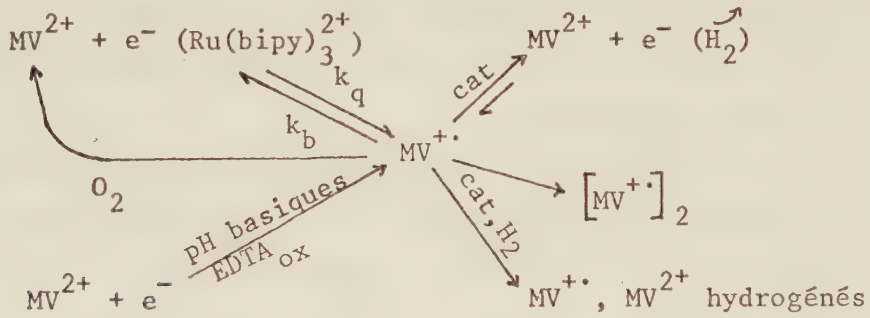
En solution aérée, l'oxygène réagit avec les radicaux cations $R^{+\cdot}$ [5][6] ($k = 8 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ avec $MV^{+\cdot}$) suivant la réaction [III.8]

$$R^{+\cdot} + O_2 \longrightarrow R^{2+} + O_2^- \qquad (III.8)$$

Certains relais d'électrons peuvent aussi subir des réactions de dégradations irréversibles auxquelles doit s'ajouter, en particulier pour les viologènes, la réaction de dimérisation [7] [III.9].

$$R^{+\cdot} + R^{+\cdot} \rightleftharpoons [R^{+\cdot}]_2 \qquad (III.9)$$

Le schéma suivant rassemble l'ensemble des voies de production et de disparition du radical $MV^{+\cdot}$ qui viennent d'être décrite :



En absence de catalyseur, le radical cation $MV^{+\cdot}$ ne peut disparaître que par la réaction de retour avec $Ru(bipy)_3^{3+}$ (réaction [III.3]). Or, nous venons de voir que cette espèce est rapidement réduite par l'EDTA. Par conséquent, les radicaux cations $MV^{+\cdot}$ peuvent s'accumuler en solution désaérée, ce qui facilite leur observation par spectrophotométrie d'absorption. Dans ce but, nous avons choisi de travailler en solution désaérée, en présence d'EDTA et à pH7.

Quand on irradie par la lumière visible une solution $Ru(bipy)_3^{2+}$/ MV^{2+}/EDTA, le spectre d'absorption de la solution évolue en fonction du temps d'irradiation. En particulier, on observe la formation de nouvelles

bandes d'absorption (vers 600 nm) que l'on attribue aisément à $MV^{+\cdot}$ par similitude aux spectres d'absorption obtenus (chimiquement ou par radiolyse pulsée) par d'autres auteurs [5][7].

Nous avons procédé de la même façon pour les relais d'électron R^{2+} dont les spectres d'absorption de $R^{+\cdot}$ sont connus [5], et vérifié ainsi la validité de la méthode. Ce qui nous a permis de l'étendre à tous les autres relais. Nous avons néanmoins, dans certains cas, vérifié l'existence du transfert d'électron par spectroscopie par éclair laser.

Cette méthode présente donc le double intérêt suivant : (i) elle permet la mise en évidence du transfert d'électron du colorant vers le relais (ii) elle permet aussi d'obtenir facilement les spectres des radicaux $R^{+\cdot}$ inconnus et d'avoir une idée de leur stabilité (dégradations à de longs temps d'irradiation, dimérisations ...).

2. Limitations de la méthode

Le calcul simple présenté plus bas montre que dans l'hypothèse où n'intervient que la réaction de transfert d'électron [III.2], il est théoriquement possible sur un domaine étroit de longueurs d'onde de connaître tous les coefficients d'extinction molaire $\varepsilon(R^{+\cdot})$ si l'on détermine un seul d'entre eux. En pratique, l'absorption optique des intercepteurs aux courtes longueurs d'onde et les réactions de dégradation rendent cette détermination impossible.

Plaçons-nous à une longueur d'onde d'analyse pour laquelle l'intercepteur R^{2+} n'absorbe pas, soit au-delà de 350 nm :

$$DO\ (R^{2+}) = 0 \quad \text{pour } \lambda \geqslant 350 \text{ nm}$$

Supposons d'autre part, qu'après irradiation, la forme oxydée du colorant, $Ru(bipy)_3^{3+}$, a réagi totalement avec l'EDTA, une quantité x de radicaux cations $R^{+\cdot}$ étant apparue ; les densités optiques avant et après irradiation peuvent donc respectivement s'écrire :

$$DO_{av} = C_{oRu(bipy)_3^{2+}}\ \varepsilon_{Ru(bipy)_3^{2+}}\ \ell$$

$$DO_{ap} = \left[C_{oRu(bipy)_3^{2+}}\ \varepsilon_{Ru(bipy)_3^{2+}} + x\ \varepsilon_{R^{+\cdot}}\right]\ell + \left[do\right]$$

Le terme $\left[do\right]$ comprend l'absorption des produits de dégradation des différentes molécules, ainsi que celle du dimère éventuel $(R^{+\cdot})_2$. Rappe-

N°	Relais d'électron	$-E_{1/2}$ V/ENH	$\lambda_{max}(V^{+\cdot})$ nm	N°	Relais d'électron	$-E_{1/2}$ V/ENH	$\lambda_{max}(V^{+\cdot})$ nm
1	MV^{2+}	0,44	390 605	12	SPQ_3^{2+}	0,55	388 500
2	$SPQR_1^{2+}$	0,40	397 600	13	SPQ_4^{2+}	0,65	
3	$SPQR_2^{2+}$	0,33	400 600	14	4,4'-SPQ_2^{2+}	0,49	375 750
4	C_3MV^{2+}	0,45	395 600	15	4,4'-SPQ_3^{2+}	0,70	385
5	C_7MV^{2+}	0,41	397 600	16	4,4'-SPQ_4^{2+}	0,78	
6	$Me_3MV_2^{4+}$	0,31	357 530	17	5,5'-SPQ_2^{2+}	0,48	394
10	SPQ_o^{2+}	0,72		18	3,3'-SPQ_2^{2+}	0,59	395
11	SPQ_2^{2+}	0,37	378 760	19	6,6'-SPQ_2^{2+}	0,48	

Tableau III.1. Longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{max}) des spectres attribués aux radicaux cations $V^{+\cdot}$.

N°	Relais d'électron	$-E_{1/2}$ V/ENH	$\lambda_{max}(OP^{+\cdot})$ nm	N°	Relais d'électron	$-E_{1/2}$ V/ENH	$\lambda_{max}(OP^{+\cdot})$ nm
21	OP_o^{2+}	0,51	370	24	OP_4^{2+}	0,45	510
22	OP_2^{2+}	0,25	385 470	25	4,7-dm OP_3^{2+}	0,40	325 388 460
23	OP_3^{2+}	0,13	385 480	26	4,7-dp OP_3^{2+}	0,31	425 470

Tableau III.2. Longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{max}) des spectres attribués aux radicaux cations $OP^{+\cdot}$.

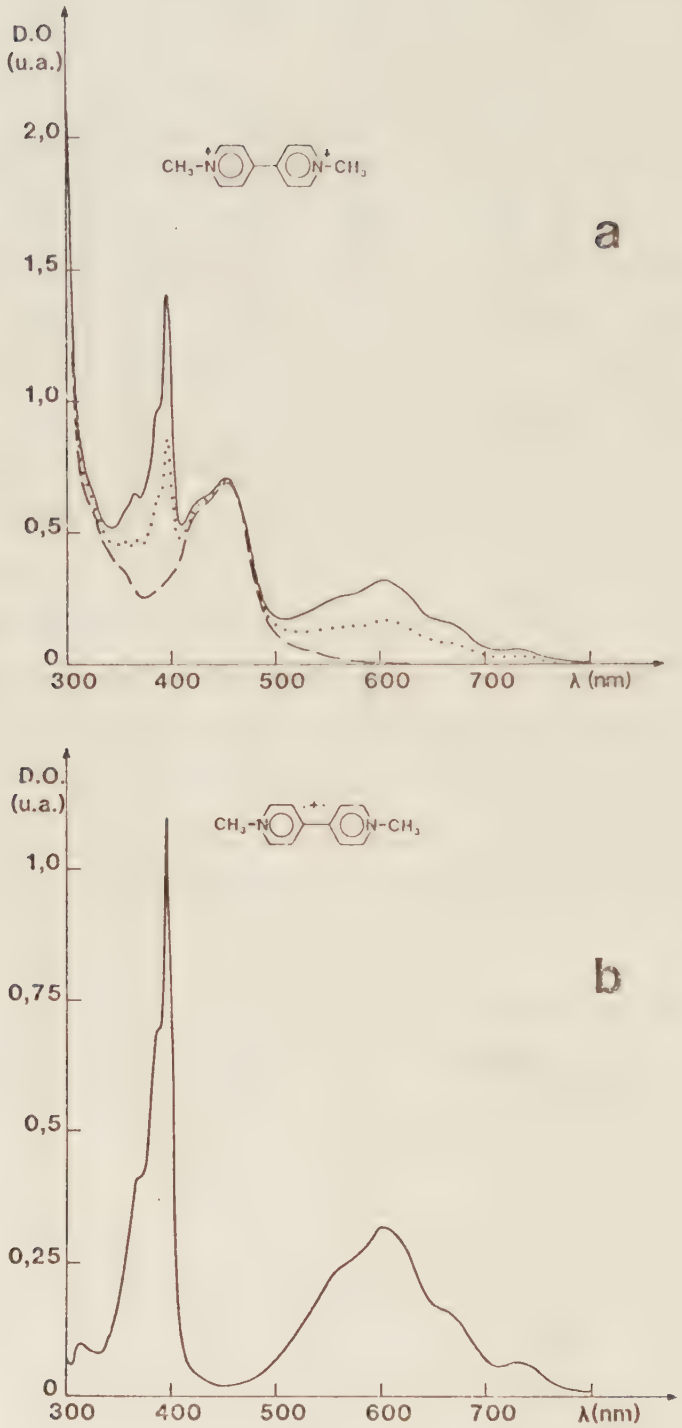


Figure 12.a : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de $Ru(bipy_3^{2+x})$/ MV^{2+}/EDTA/Pt colloidal obtenus aux temps d'irradiation suivant :
t = 0 (--) ; t = 5 s (...) ; t = 25 s (—).

b : Spectre d'absorption de $MV^{+\cdot}$ obtenu en portant la différence des spectres à t = 25 s et t = 0 de la figure 12 a.

lons que le tampon phosphate et l'EDTA n'absorbent pas au-dessus de 300 nm.

$$DO_{ap} - DO_{av} = x \quad \varepsilon_{R^{+\cdot}} \cdot \ell + [do]$$

Lorsque la quantité $x \varepsilon_{R^{+\cdot}} \cdot \ell$ est grande devant le terme $[do]$, le spectre obtenu par différence est pratiquement le spectre de $R^{+\cdot}$. La valeur de x est grande pour des temps d'irradiation longs mais le terme $[do]$ augmente corrélativement. La méthode fournit de bons résultats pour x faible, $[do]$ faible et $\varepsilon_{R^{+\cdot}}$ grand. Les meilleurs spectres sont donc obtenus pour des irradiations courtes avec des intercepteurs dont la forme réduite a un fort coefficient d'extinction et qui se dégradent très peu.

Une autre raison de se limiter à une concentration x faible de radicaux cations est liée à leur dimérisation plus ou moins facile dans l'eau. Kosower et Cotter ont mis ce phénomène en évidence en chauffant puis en refroidissant les solutions de monocations $MV^{+\cdot}$ préparés chimiquement [7].

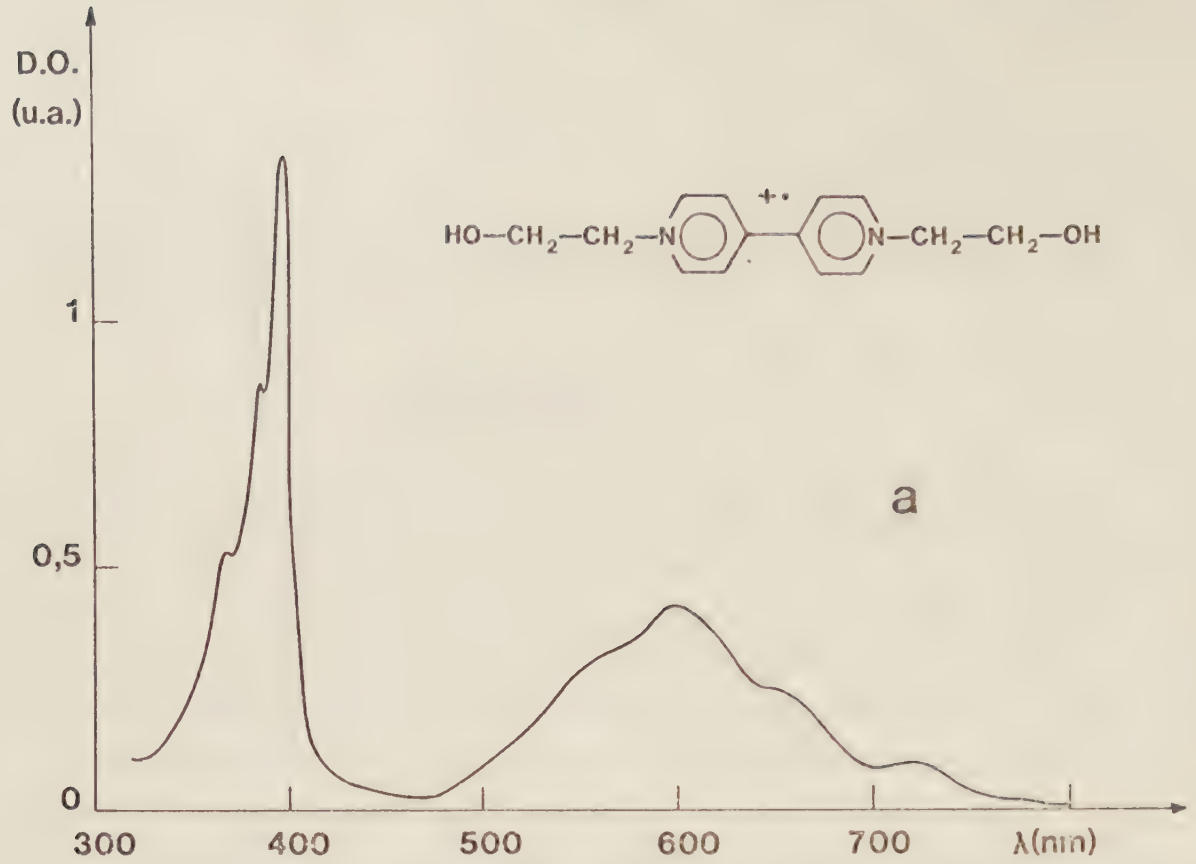
B. Résultats expérimentaux

Les tableaux [III.1] et [III.2] rassemblent, pour les deux séries d'intercepteurs utilisés, les principales longueurs d'onde des maximas d'absorption dus au radical cation produit par l'irradiation de solution $Ru(bipy)_3^{2+}/R^{2+}/EDTA$.

Nous avons, dans les lignes qui suivent, détaillé l'étude de spectres obtenus avec les différents intercepteurs, en les regroupant par sous-familles présentant une homogénéité de structure, le cas du méthyl viologène étant traité à part.

1. Méthyl viologène

La figure [12.a] montre l'évolution du spectre d'absorption des solutions mixtes $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$ pour 3 irradiations successives. Les nou-



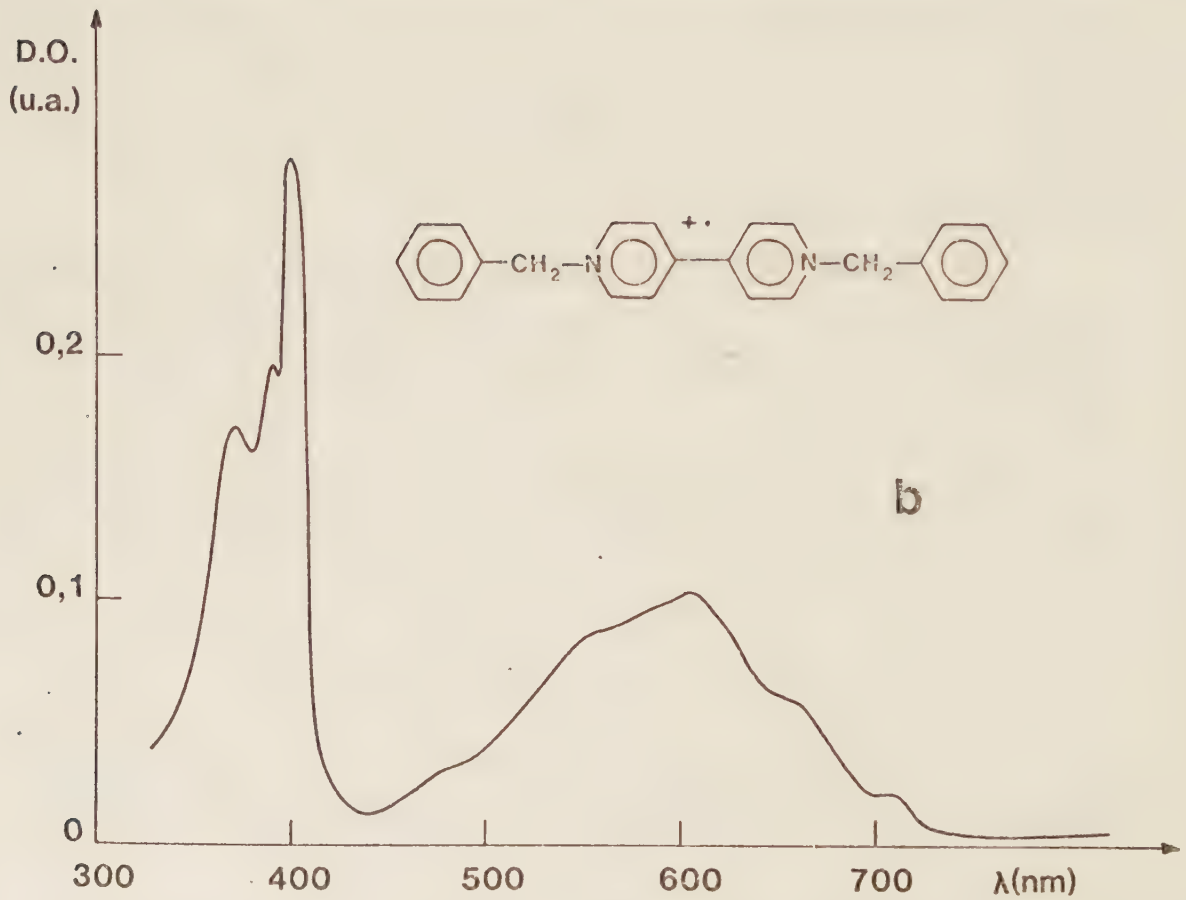


Figure 13 : Spectres d'absorption obtenus par différence des spectres d'absorption d'une solution irradiée et d'une solution non irradiée (méthode : voir fig.12)

a) Spectre d'absorption de $SPQR_1^{+\cdot}$ (t = 15 s)

b) Spectre d'absorption de $SPQR_2^{+\cdot}$ (t = 15 s)

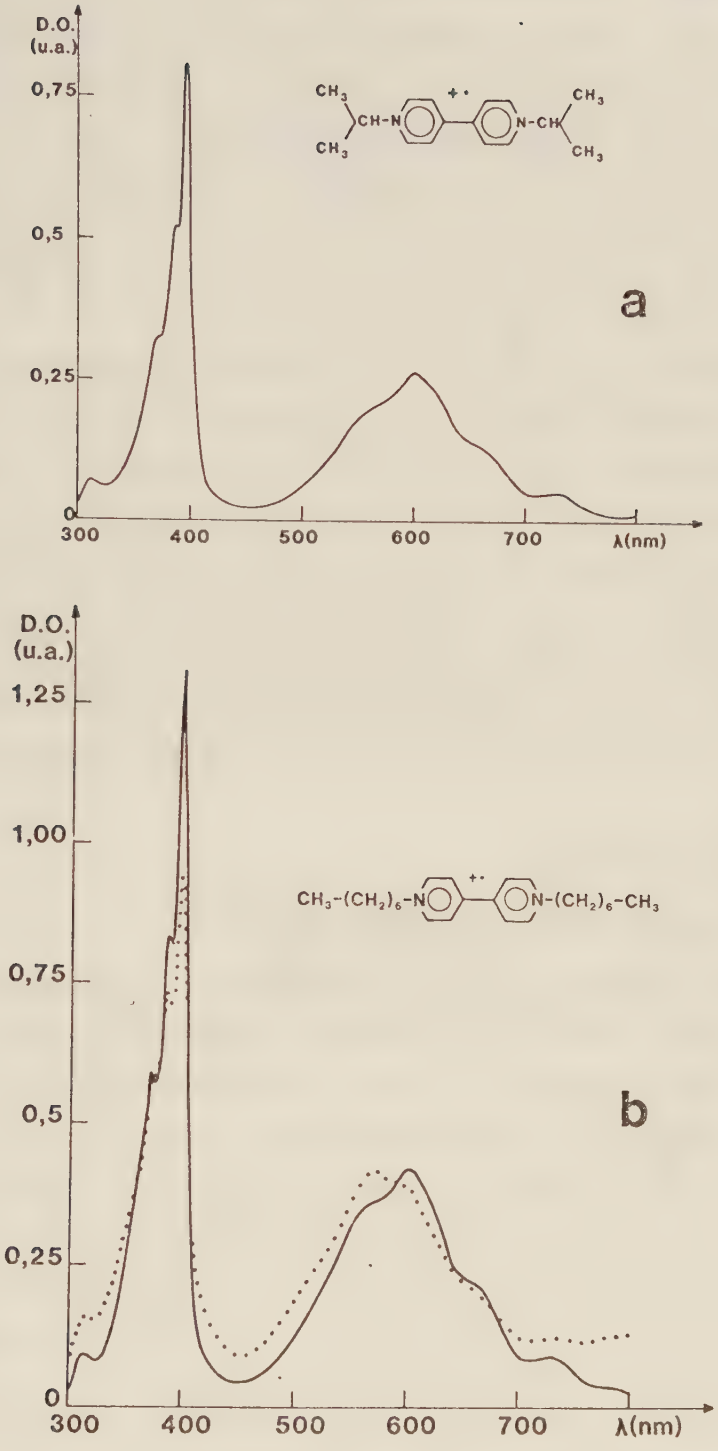


Figure 14 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig. 12)

a) $C_3MV^{+\cdot}$ (t = 10 s)

b) $C_7MV^{+\cdot}$ (t = 10 s) (—) et dimère $(C_7MV^{+\cdot})_2$ (t = 20 s) (...)

velles bandes d'absorption qui apparaissent avec un maximum dans le domaine visible situé à 605 nm, sont attribuées au radical cation $MV^{+\cdot}$ par analogie au spectre obtenu par Kosower et Cotter [7] par réduction de l'ion 1-méthyl 4-cyanopyridine et par Farrington et coll. [5] par radiolyse pulsée dans des solutions de formiate de sodium. La figure [12.b] qui présente les spectres obtenus en portant les différences des densités optiques après et avant irradiation fournit un spectre d'absorption identique à celui du radical cation $MV^{+\cdot}$ donné par ces auteurs.

Kosower et Cotter [7] ont observé un épaulement à 600 nm dû à la présence du dimère. De même, un pic apparait à 365 nm et augmente pour les irradiations plus longues. Ce pic est également dû au dimère et peut devenir plus important que le pic du monomère situé à 395 nm, justifiant une remarque de Thorneley [8] : le coefficient d'extinction apparent du radical cation diminue quand la concentration augmente. Nous allons constater que ce phénomène se retrouve sur d'autre spectres des viologènes réduits. Notons aussi que le coefficient d'extinction de $MV^{+\cdot}$ à 605 nm varie de 10000 à 13000 selon les auteurs [7][9] et selon les conditions expérimentales [9a].

2. Autres viologènes

a) $SPQR_1^{2+}$, $SPQR_2^{2+}$, C_3MV^{2+}, C_7MV^{2+}

Les spectres obtenus sont similaires à ceux de $MV^{+\cdot}$ avec deux bandes d'absorption présentant des maximas d'absorption à 600 nm et vers 390-400 nm (voir tableau III.I. et fig. 13 et 14). Nous constatons un bon accord entre nos spectres et ceux obtenus par Farrington et coll. [5] pour les relais $SPQR_1^{2+}$ et $SPQR_2^{2+}$, mais nos spectres sont mieux résolus. En particulier, nous observons deux épaulements vers 350-380 nm (voir fig. 13). Par rapport à la radiolyse pulsée, notre méthode présente les avantages suivants : (i) une grande facilité et rapidité d'obtention des spectres des viologènes semi-réduits (ii) une meilleure résolution.

Notons que comme dans le cas du méthyl viologène, nous observons à des temps d'irradiation longs, l'apparition de deux pics situés à 370 et 555 nm et attribuables au dimère.

Dans le cas du $C_3MV^{+\cdot}$, le spectre ne subit pas de déformation pour des temps d'irradiation aussi longs qu'une minute, indiquant que ce composé est peu sensible à la dimérisation.

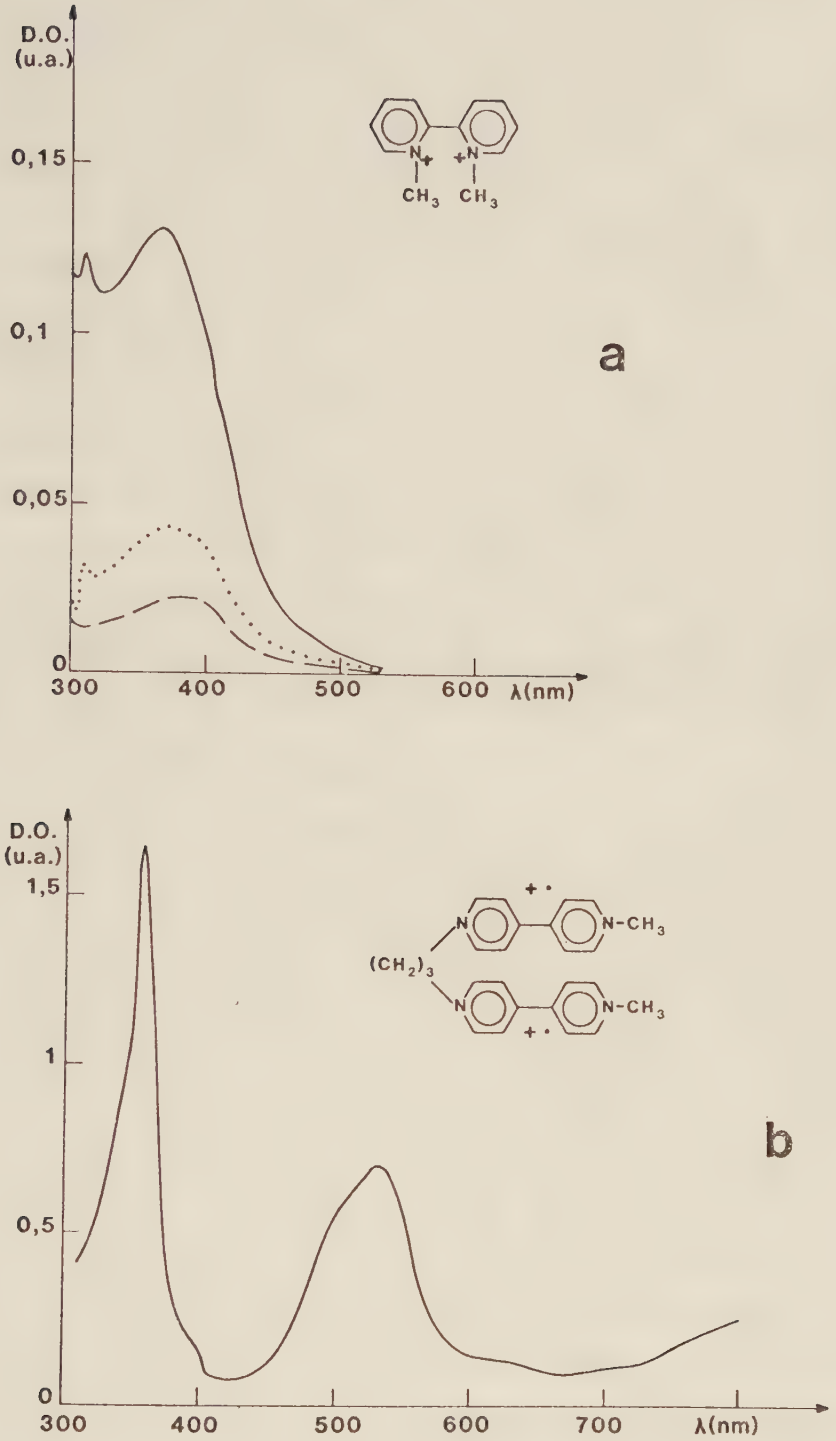


Figure 15 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig.12)

a) Cas de SPQ_0^{2+} t = 15 s (--), t = 30 s (...) et t = 2 mn (—)

b) $Me_3MV_2^{2+}$ (t = 10 s)

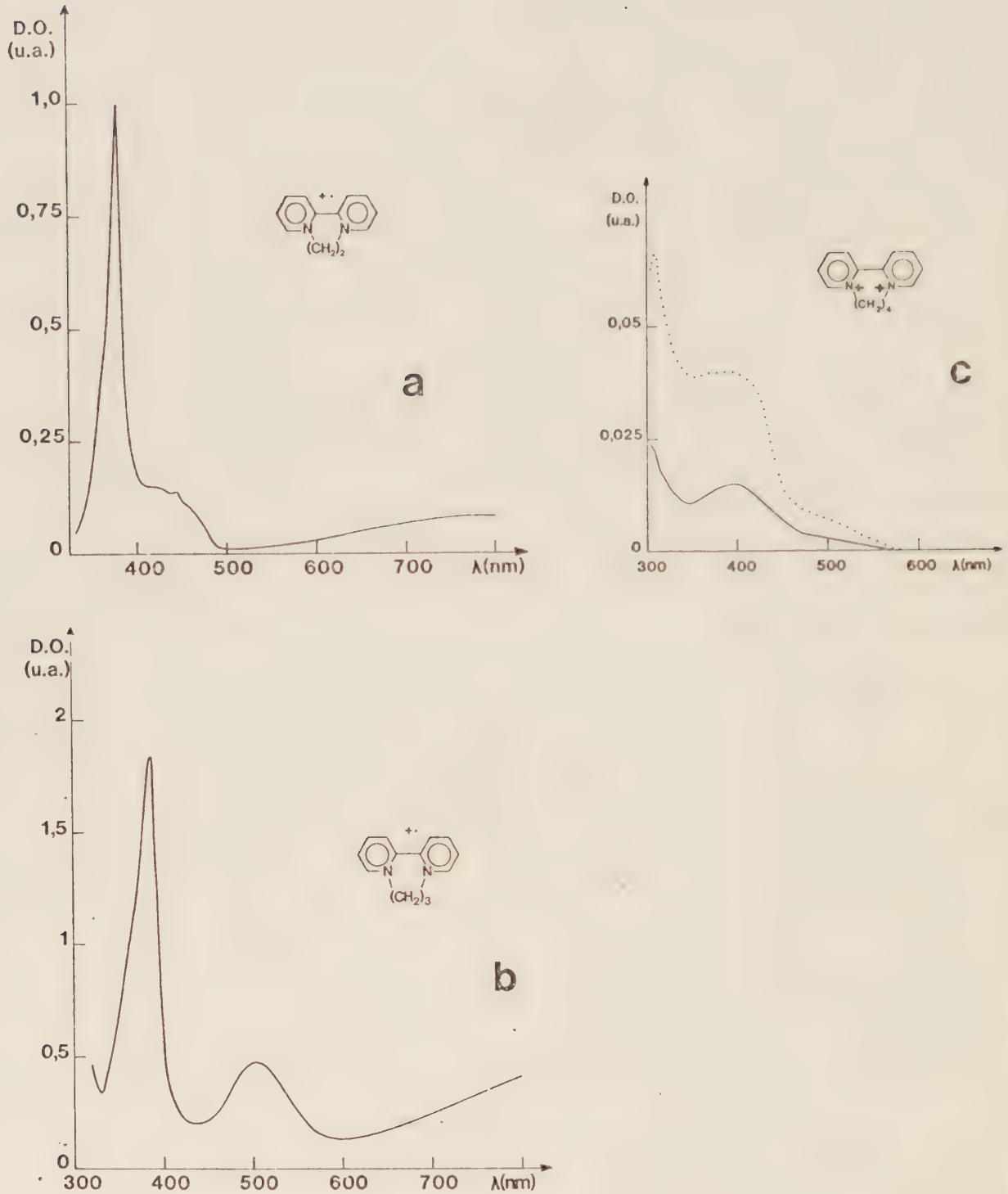


Figure 16 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig.12)

a) $SPQ_2^{+\cdot}$ (t = 10 s)

b) $SPQ_3^{+\cdot}$ (t = 30 s)

c) Spectre d'absorption obtenu avec SPQ_4^{2+} à t = 45 s (—) et t = 8 mn (...)

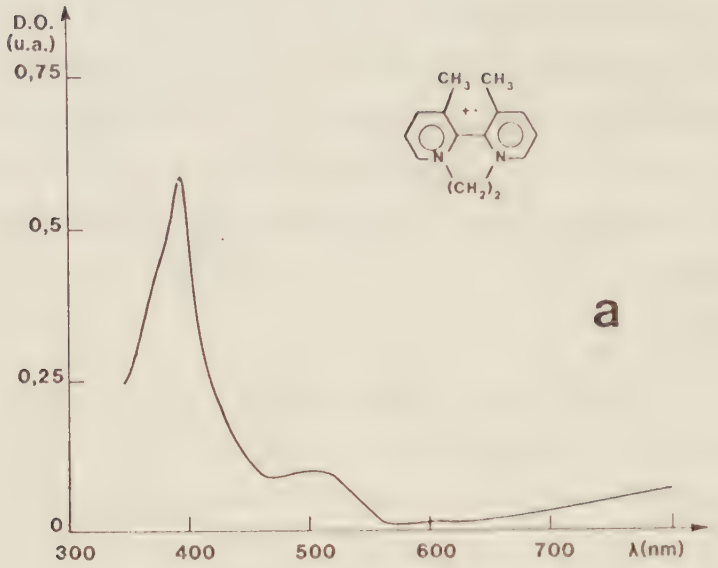
Le C_7MV^{2+}, par contre, se dimérise rapidement. Ceci se manifeste clairement par la modification de la bande visible. Pour un temps d'irradiation de dix secondes, on observe le spectre du monomère avec un maximum à 600 nm. Pour dix secondes supplémentaires d'irradiation, on obtient un spectre avec un maximum d'absorption à 570 nm, que l'on attribue au dimère par analogie avec les spectres du monomère et du dimère obtenus par Kosower et Cotter [7].

b) $Me_3MV_2^{4+}$

En solution dans l'eau avec du 2-propanol le cation $Me_3MV_2^{4+}$, chargé 4 fois positivement, est doublement réduit par la lumière visible [10]. Le spectre du radical dication obtenu par Furue et coll.[10] diffère de celui du méthyl viologène. Il est semblable à celui que nous obtenons en irradiant des solutions $Ru(bipy)_3^{2+}/Me_3MV_2^{4+}$/EDTA. Les maximas d'absorption du dication sont à 360, 533 et 850 nm. La couleur observée d'un mauve intense est celle du radical dication $Me_3MV_2^{2+}$ (voir fig.15b).

c) SPQ_n^{2+}, n = 0,2,3,4

Les trois derniers composés (n=2,3,4) ont été étudiés par Farrington et coll.[5]. Le composé SPQ_4^{2+} excepté, nous avons un bon accord entre les spectres obtenus par notre méthode (voir fig.15a et16) et les spectres obtenus par Farrington et coll.[5]. En ce qui concerne $SPQ_4^{+\cdot}$, le spectre obtenu par Farrington et coll. est similaire à celui de $SPQ_3^{+\cdot}$ avec des bandes d'absorption vers 370 et 500 nm. Malgré de nombreux essais (en variant la concentration d'EDTA, le flux lumineux, le pH, en effectuant une nouvelle synthèse de ces produits...) nous n'avons pas réussi à obtenir un tel spectre, l'irradiation d'une solution $Ru(bipy)_3^{2+}/SPQ_4^{2+}$/EDTA conduisant au spectre donné dans la figure 15a. Ce spectre est probablement dû à un produit de dégradation de SPQ_4^{2+}. Cette dégradation rapide ainsi que le faible coefficient d'extinction de $SPQ_4^{+\cdot}$ mesuré par Farrington et coll. rendent difficile l'observation de ce radical cation par notre méthode. Nous avons néanmoins vérifié, par spectroscopie par éclair laser de solutions $Ru(bipy)_3^{2+}$ / SPQ_4^{2+}, l'existence d'une absorption transitoire à 600 nm attribuable à $SPQ_4^{+\cdot}$ (voir chap. IV). Le spectre de ce radical (non étudié par Farrington et coll.[5]) doit être plus proche de celui des autres radicaux cations de cette série homogène $SPQ_3^{+\cdot}$ et $SPQ_4^{+\cdot}$ que celui de $SPQ_2^{+\cdot}$ dont le pont doit être plus tendu. Le spectre obtenu avec ce viologène concorde peu avec le résultat attendu. Même aux temps longs d'irra-



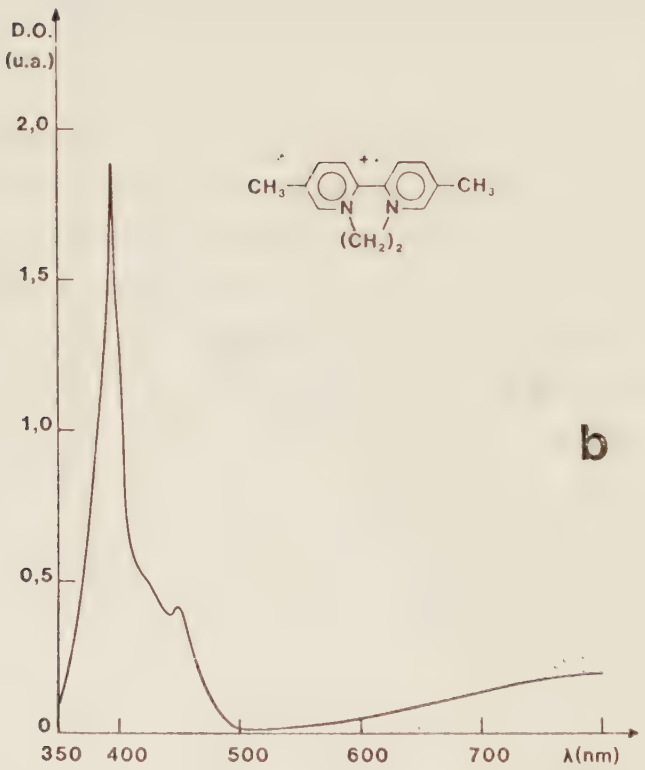


Figure 17 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig.12)

a) $3,3'\text{-}SPQ_2^{+\cdot}$ (t = 65 s)

b) $5,5'\text{-}SPQ_2^{+\cdot}$ (t = 15 s)

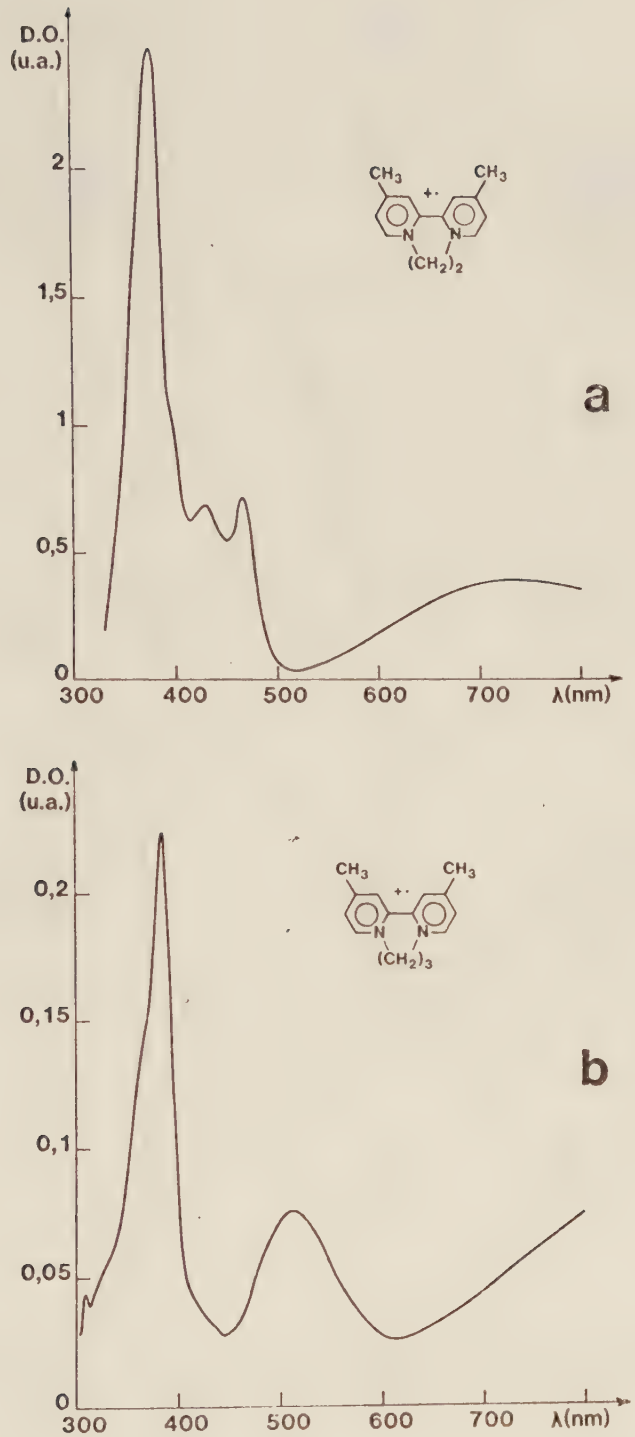


Figure 18 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig.12)

a) 4,4'-$SPQ_2^{+\cdot}$ (t = 30 s)

b) 4,4'-$SPQ_3^{+\cdot}$ (t = 3 mn 30 s)

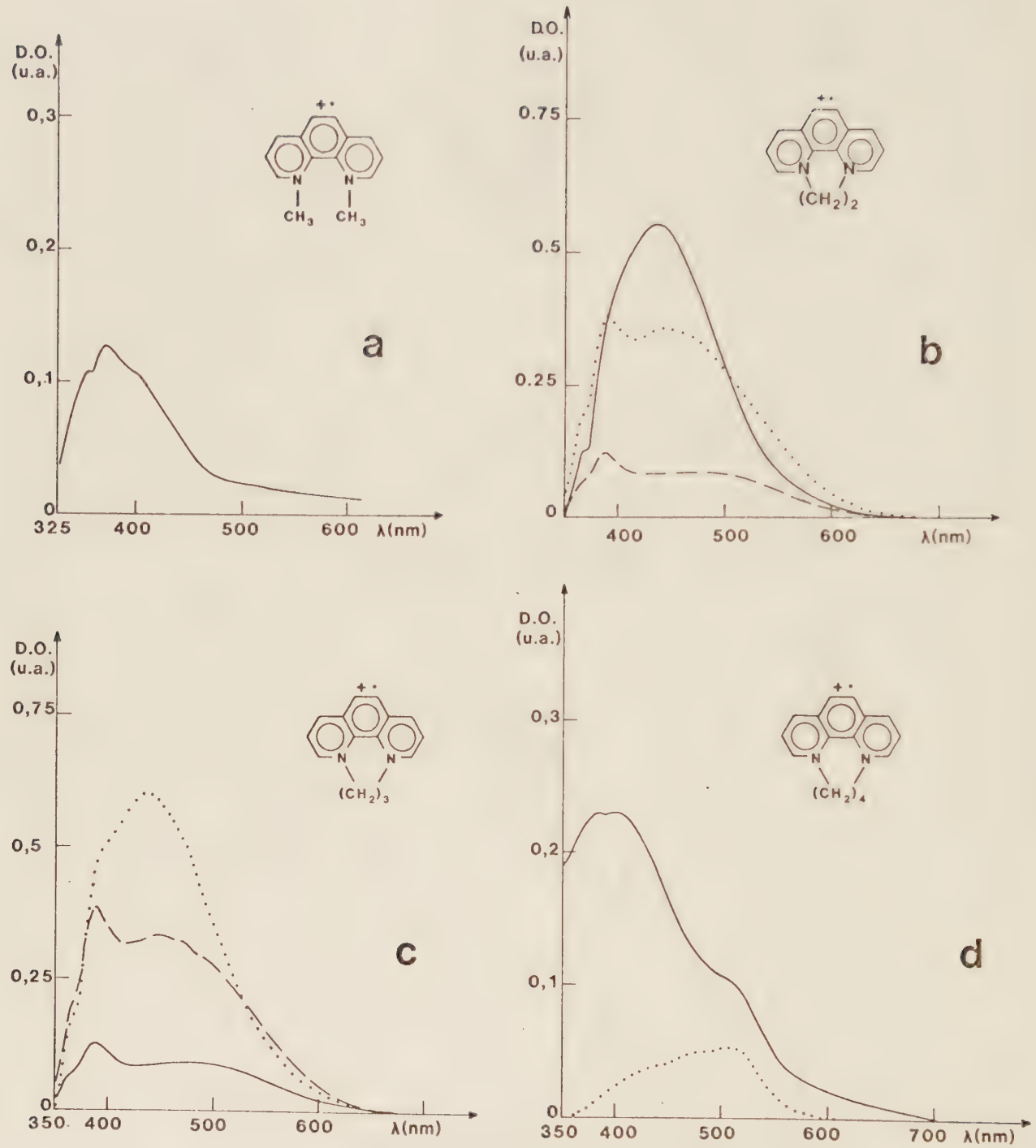


Figure 19 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig.12)

a) $OP_0^{+\cdot}$ (t = 2 mn) ; b) $OP_2^{+\cdot}$ (t = 5 s) (--) , (t = 30 s) (...), (t = 4 mn 30 s) (⟶) ; c) $OP_3^{+\cdot}$ (t = 5 s) (⟶), (t = 30 s)(--), (t = 4 mn) (...) ; d) $OP_4^{+\cdot}$ (t = 15 s) (...), (t = 8 mn 30 s)(⟶).

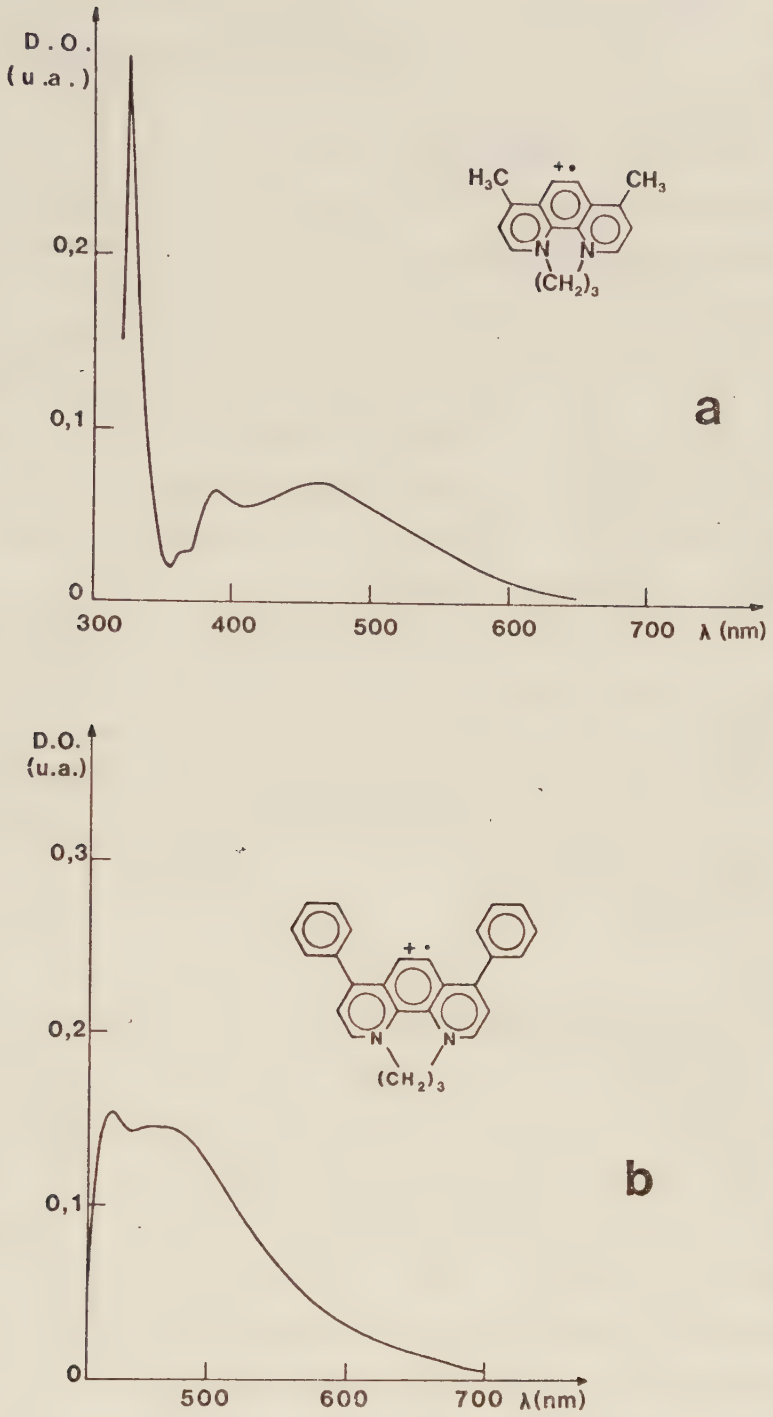


Figure 20 : Spectres d'absorption (méthode : voir fig.12)

a) 4,7-dm $OP_3^{+\bullet}$ (t = 15 s)

b) 4,7-dp $OP_3^{+\bullet}$ (t = 3 mn)

diation, nous n'observons qu'une absorption au voisinage de 380 nm, probablement due à un produit de dégradation comme dans le cas de SPQ_4^{2+}.

d) Dérivés diméthylés

Les spectres du 3,3'-$SPQ_2^{+\cdot}$, 4,4'-$SPQ_2^{+\cdot}$, 5,5'-$SPQ_2^{+\cdot}$ et 4,4'-$SPQ_3^{+\cdot}$ comportent comme $SPQ_2^{+\cdot}$ et $SPQ_3^{+\cdot}$, trois bandes d'absorption : une à 390 nm, une autre entre 400 et 550 nm et une vers 700-800 nm (voir tableau III.2). L'introduction des groupements méthyles en position 4,4' et 5,5' modifie la structure et la longueur d'onde d'absorption maximale de ces bandes (comparer d'une part 4,4'-$SPQ_2^{+\cdot}$, 5,5'-$SPQ_2^{+\cdot}$ à $SPQ_2^{+\cdot}$ et d'autre part 4,4'-$SPQ_3^{+\cdot}$ à $SPQ_3^{+\cdot}$) alors qu'en position 3,3', la modification de la deuxième bande en particulier, est plus importante (comparer 3,3'-$SPQ_2^{+\cdot}$ à $SPQ_2^{+\cdot}$ ou 3,3-$SPQ_2^{+\cdot}$ à 4,4'-$SPQ_2^{+\cdot}$ et 5,5'-$SPQ_2^{+\cdot}$).

Le cas du 4,4'-$SPQ_4^{+\cdot}$ est comparable à ceux du $SPQ_4^{+\cdot}$ et $SPQ_o^{+\cdot}$. Notre méthode ne permet pas d'observer le spectre d'absorption de ce radical. L'irradiation continue conduit en effet à la dégradation rapide du viologène. Remarquons que ces 3 composés ont les potentiels redox les plus faibles de la série des viologènes (voir tableau III.1), excepté le 4,4'-SPQ_3^{2+} qui semble plus stable.

3. Les 1,10-phénanthrolinium

Les spectres obtenus (fig. 19 et 20) en fonction du temps d'irradiation présentent la même allure pour tous les composés de cette série, avec une large bande d'absorption dans le proche visible. Dans cette bande, on distingue un pic d'absorption vers 385-425 nm et une bande plus large vers 460-480 nm, pour OP_2^{2+}, OP_3^{2+}, 4,7-dm OP_3^{2+}, 4,7-dp OP_3^{2+}. Pour OP_o^{2+} on observe uniquement le pic à 370 nm, alors que pour OP_4^{2+} seule existe la bande large à 510 nm avec un épaulement à 480 nm.

Des irradiations plus longues (4 mn) conduisent à la formation d'un produit de dégradation présentant un maximum d'absorption vers 440 nm pour OP_2^{2+} et OP_3^{2+} et vers 400 nm pour OP_4^{2+} (fig. 19).

4. Conclusion

En conclusion, pour l'ensemble des relais R^{2+} étudiés le mécanisme réactionnel intervenant lors d'irradiation de solutions $Ru(bipy)_3^{2+}/R^{2+}/EDTA$ implique une réaction primaire de transfert d'électrons entre $Ru(bipy)_3^{2+*}$

et R^{2+}. Cette réaction conduit au radical semi-réduit $R^{+\cdot}$ dont nous avons déterminé le spectre d'absorption.

Pour quelques relais nous n'avons pas pu obtenir un tel spectre. Plusieurs raisons à ceci peuvent être avancées : (i) les radicaux cations ne pouvant être mis en évidence ont des coefficients d'extinction molaires très faibles et sont probablement produits en faible quantité (ii) des réactions de dégradations interviennent même à des temps d'irradiation relativement courts.

Bibliographie du chapitre III

1. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H. KAGAN
Nouv. J. Chim. 4 (1980) 377

2. D.E. GREEN, L.H. STICKLAND
Biochem. J. 28 (1934) 898

3. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, B. ZIDLER
J. Mol. Cat. 12 (1981) 261

4. O. JOHANSEN, A. LAUNIKONIS, J.W. LODER, A.W.H. MAU, W.H.F. SASSE, J.D. SWIFT, D. WELLS
Aust. J. Chem. 34 (1981) 981

5. J.A. FARRINGTON, M. EBERT, E.J. LAND
J.C.S. Faraday I (1978) 665

6. J.R. HARBOUR, V. CHOW, J.R. BOLTON
Can. J. Chem. 52 (1974) 3549

7. E.M. KOSOWER, J.L. COTTER
JACS 86 (1964) 5524

8. R.N.F. THORNELEY
Biochim. Biophys. Acta 333 (1974) 487

9.a) P.A. TRUDINGER
Anal. Biochem. 36 (1970) 222

b) E. STECKHAN, T. KUWANA
Ber. Besunges Phys. Chem. 78 (1974) 253

10. M. FURUE, S-ICHI-NOZAKURA
Chem. Lett. (1980) 821

CHAPITRE IV

Etude de la désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ par les viologènes et les phénanthrolinium

Dans ce chapitre nous étudions la réaction de désactivation (k_q) de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ par des intercepteurs appartenant à deux séries homogènes : les viologènes et les phénanthrolines (§ II.B.1) ainsi que la réaction de retour (k_b)

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + R^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + R^{+\cdot} \qquad (IV.1)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + R^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + R^{2+} \qquad (IV.2)$$

Ces composés de structure différente ont l'intérêt majeur de pouvoir subir des réductions monoélectroniques sur une gamme étendue de potentiel redox (- 0,1 à - 0,8 V/ ENH dans l'eau).

Après avoir rappelé les propriétés de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$, nous exposerons les résultats obtenus par spectroscopie par éclair laser de solution de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en présence d'intercepteurs.

La valeur de la constante de vitesse k_q de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par un intercepteur dépend : (i) des propriétés du milieu (force ionique) (ii) des propriétés des intercepteurs (potentiel redox, structure). Nous étudierons l'influence de ces divers paramètres, en particulier l'effet du potentiel redox $E_{1/2}$ de l'intercepteur, sur la constante de vitesse de désactivation k_q. Ces résultats nous ont conduit à établir une corrélation entre le potentiel redox $E_{1/2}$ et la constante de vitesse k_q, permettant de vérifier la validité des théories relatives aux réactions de transfert d'électron.

A. $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en solution dans l'eau

Nous avons choisi de faire l'étude de la désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ à pH5, pH pour lequel la réaction globale de production

d'hydrogène a le meilleur rendement.

En solution dans l'eau le $Ru(bipy)_3^{2+}$ présente des bandes d'absorption dans le visible (λ_{max} = 453 nm, ε_{max} = 14500) et le proche ultra-violet. Son excitation lumineuse produit l'état excité de transfert de charge du métal vers le ligand $Ru(bipy)_3^{2+*}$ avec un rendement quantique voisin de l'unité [1]. Cet état excité de caractère triplet présente une absorption avec un maximum à 370 nm et une émission avec un maximum à 606 nm. Sa durée de vie mesurée par absorption ou par émission est de 700 ns dans l'eau. Cette durée de vie est relativement longue ce qui facilite l'étude, par émission, du $Ru(bipy)_3^{2+*}$. Notons que $Ru(bipy)_3^{2+*}$ est désactivé par l'oxygène avec une constante de vitesse que nous avons trouvé égale à 3,4 . 10^9 $M^{-1}s^{-1}$.

B. Désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par un intercepteur

1. Généralités

Nous avons vu (§.I.C.1) que la désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ par un intercepteur R^{2+} pouvait suivre l'une des trois voies suivantes : (i) transfert d'énergie (ii) réduction par transfert d'électron de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ (iii) oxydation par transfert d'électron de $Ru(bipy)_3^{2+*}$

En ce qui concerne le méthyl viologène, la réaction de transfert d'énergie est à écarter, l'énergie du niveau triplet du méthyl viologène (71,5 kcal/mole) étant supérieure à celle du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ (49 kcal/mole)[2][3].

Pour les autres intercepteurs les énergies triplets ne sont pas connues. Mais nous considèrerons ici, comme d'autres auteurs[4], qu'elles sont voisines de celle du méthyl viologène. Ceci est justifié pour la série des viologènes où toutes les molécules présentent des propriétés spectroscopiques proches de celles du méthyl viologène. Dans le cas des phénanthrolines aucun niveau triplet n'étant connu, nous faisons la même hypothèse . Nous avons néanmoins vérifié (chap. III) l'existence d'un mécanisme de transfert d'électron par la détermination des spectres des radicaux cations.

La figure 21 des potentiels d'oxydoréduction des complexes de ruthénium montre que l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ possède les propriétés thermodynamiques requises pour réaliser la réduction diélectronique aussi bien que l'oxydation tétraélectronique de l'eau. Ces réactions n'ont cependant jamais été observées. La figure 21 montre également que l'état excité du colorant peut réduire le méthyl viologène ainsi que tous les relais

d'électron ayant un potentiel redox supérieur à - 0,84 V.

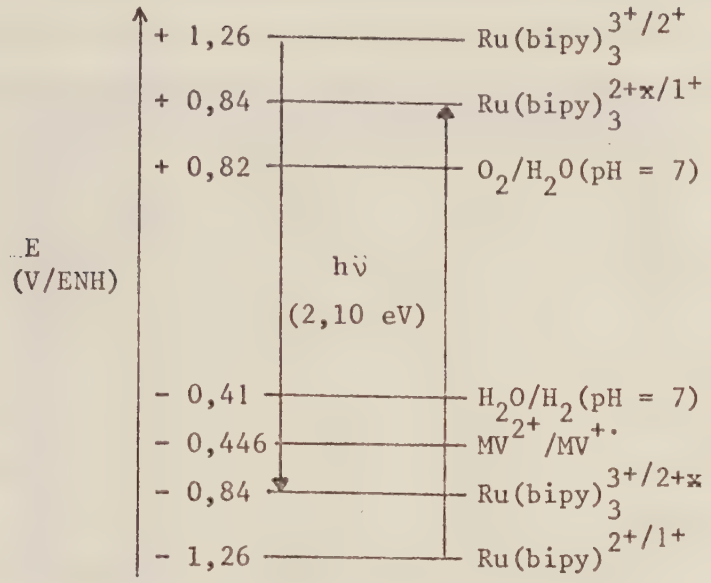


Figure 21 : Potentiels d'oxydoréduction du complexe de ruthénium tris (2,2'-bipyridine), du méthylviologène et de l'eau à pH = 7

Compte tenu de l'absence d'informations concernant les niveaux d'énergies triplet des relais et bien qu'elles soient thermodynamiquement possible, nous avons voulu vérifier que nous avions bien affaire à des réactions de transfert d'électron. Pour la plupart des intercepteurs étudiés, l'irradiation continue en présence d'EDTA et de Ru(bipy)$_3^{2+}$ (cf. chap. III) a conduit à une accumulation des radicaux cations du relais caractérisée par spectroscopie d'absorption. Pour certains composés (MV^{2+}, $SPQR_1^{2+}$, $SPQR_2^{2+}$, SPQ_3^{2+}, C_3MV^{2+}, $Me_3MV_2^{4+}$, OP_o^{2+}) et dans le cas où cette méthode ne nous a pas permis d'obtenir le spectre du radical cation, nous avons fait appel à la méthode de spectroscopie par éclair laser pour observer l'absorption d'une espèce transitoire, le radical cation du viologène, à sa longueur d'onde d'absorption maximum. Un exemple d'oscillogramme obtenu dans le cas de $SPQ_4^{+\cdot}$ (λ_{an} = 520 nm) est montré sur la figure 22.

Comme nous le verrons plus loin (chapitre VI) l'irradiation continue en présence de catalyseur, de solutions contenant Ru(bipy)$_3^{2+}$, EDTA, relais R^{2+}, conduit à un dégagement d'hydrogène. Les volumes d'hydrogène non négligeables recueillis pour chaque relais constituent une

assurance de plus de la présence de l'espèce réduite $R^{+\cdot}$ et par conséquent du transfert d'électron lors de la réaction primaire.

Figure 22 : Oscillogramme obtenu par spectroscopie par éclair laser d'une solution $Ru(bipy)_3^{2+}/SPQ_4^{2+}$ et représentant l'absorption à λ = 520 nm de $SPQ_4^{+\cdot}$ (balayage : 50 µs/carreau)

2. Résultats expérimentaux

a) Méthode

La méthode de détermination des constantes de vitesse de désactivation k_q du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en présence d'intercepteur est exposée en détail au paragraphe (II.B1.e). Rappelons que la constante k_q est déduite de la relation :

$$k_{obs} = k_o + k_q [Q]$$

Pour chaque relais d'électron nous avons mesuré les durées de vie de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ seul (k_o) et de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en présence (k_{obs}) d'au moins cinq concentrations différentes d'intercepteur $[Q]$.

Pour exciter sélectivement le $Ru(bipy)_3^{2+}$ (sans exciter le relais d'électron) nous avons été amenés à utiliser dans certains cas les longueurs d'onde d'excitation de 353 et 530 nm (laser YAG).

Nous avons appliqué cette méthode aux deux familles d'intercepteurs choisies : les viologènes et les phénanthrolines.

b) Influence de la force ionique de la solution sur k_q

La désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par le méthyl viologène a été très étudiéeet les valeurs des constantes de vitesse de désactivation k_q déterminées par différents auteurs[3 à 8] sont très dispersées. Ceci peut être dû à l'utilisation de méthyl viologène commercial qui est partiellement hydraté[9] et à la force ionique de la solution. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de la force ionique de la solution sur la constante de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en choisissant le méthyl viologène comme relais d'électron.

Le milieu tamponné utilisé pour les expériences contient de nombreux ions ne participant pas directement à la réaction. Ces ions créent cependant un important potentiel d'interaction agissant sur la vitesse de diffusion des réactifs. Les espèces chargées diffusant l'une vers l'autre pour réagir vont donc se déplacer plus ou moins vite selon que le milieu est plus ou moins ionique. Cette densité électrostatique du milieu est caractérisée par la force ionique :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

avec m_i concentration en mole l^{-1} de l'espèce i

Z_i la charge de l'espèce i

La loi de Debye Smoluchowskiexprime la constante de diffusion k_D des ions réagissant en fonction de différents paramètres dont la force ionique, qui interviennentdans l'expression du potentiel U d'interaction [10] :

$$k_D = 4 \pi N (D_1 + D_2) \int_a^{\infty} \frac{(e^{\frac{U(r)}{kT}}) dr}{r^2} \qquad \text{(IV.3.)}$$

avec N : nombre d'Avogadro

D_1 et D_2 : coefficient de diffusion des espèces réagissantes

a : distance de plus courte approche.

U(r) potentiel d'interaction entre les deux espèces.

La loi de Debye-Bronsted relie directement la force ionique à la constante k de réaction [11] :

μ (mole l^{-1})	0,009	0,018	0,053	0,088	0,176
τ_o (ns)	703±20	690±20	684±20	656±20	640±20
k_o (x 10^{-6} s^{-1})	1,42	1,45	1,46	1,52	1,56
k_q (x 10^{-8} $M^{-1}s^{-1}$)	3,32±0,3	3,85±0,3	5,72±0,3	7,25±0,3	10,30±0,3
k_D (x 10^{-9} $M^{-1}s^{-1}$)	2,50	2,83	3,67	4,08	4,66
$\alpha = \frac{k_q}{k_D}$	0,133	0,136	0,156	0,178	0,221

Tableau IV.1: désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par MV^{2+} à différentes forces ioniques.

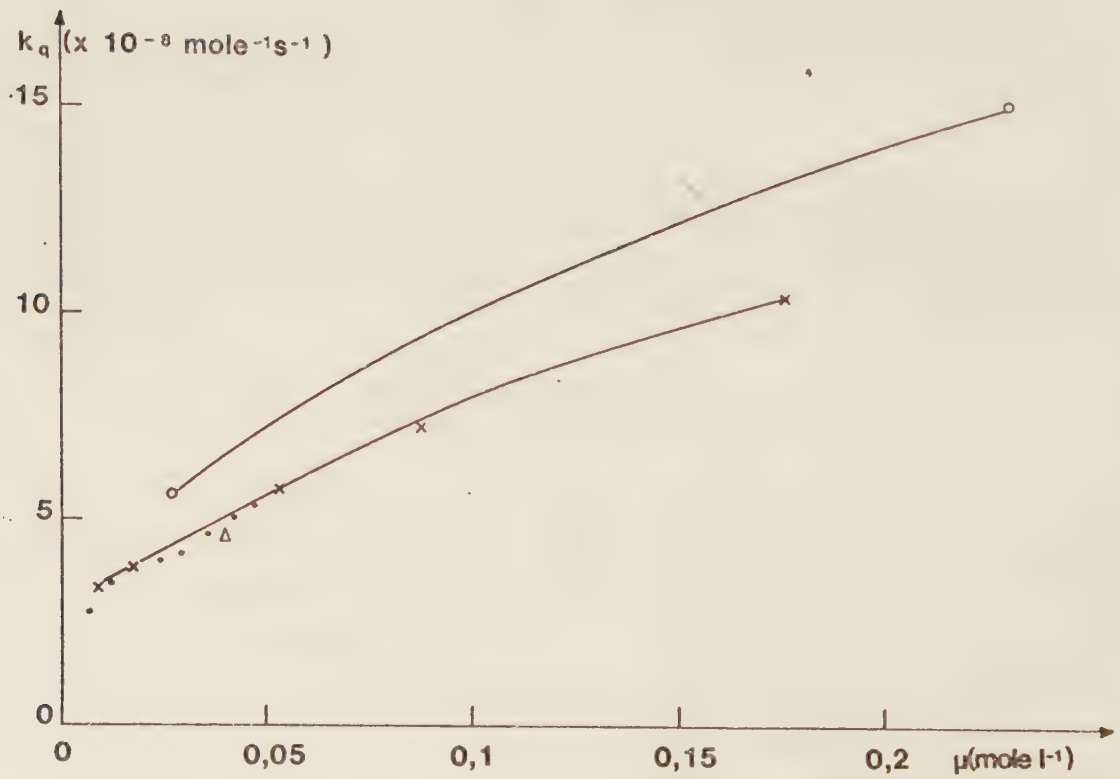


Figure 23 : Représentation des constantes de vitesses expérimentales k_q de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par MV^{2+} ; résultats du tableau IV.1 (x), de Rodgers et coll.[7] (.), de Darwent et coll[6] (Δ), de Gaines[5] (o)

$$\log k = \log k^\circ + z_1 z_2 A \frac{\mu^{1/2}}{1 + B \mu^{1/2}} \qquad \text{(IV.4.)}$$

avec k° constante de vitesse réactionnelle à force ionique nulle.

Ces lois vont nous permettre d'établir une corrélation entre force ionique, vitesse de diffusion et vitesse de réaction.

b.1. Résultats expérimentaux

Pour étudier l'effet de la force ionique sur les constantes de désactivation k_q nous avons choisi le méthyl viologène. Les constantes de vitesse ont été déterminées par spectroscopie par éclair laser pour cinq forces ioniques différentes dans l'eau à pH5.[19]

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.1 et portés sur la figure23. Dans ce tableau τ_o et k_o sont respectivement la durée de vie et la vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ en l'absence de méthyl viologène.

Gaines[5] a étudié l'influence de la concentration de sel sur la désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par le méthyl viologène. Il constate également un accroissement de la durée de vie de $Ru(bipy)_3^{2+*}$, d'environ 20 ns entre μ= 1,5 mole l^{-1} et μ = 0,027 mole l^{-1} qu'il attribue à la diminution de la solubilité de l'oxygène à force ionique élevée.

Dans l'intervalle de force ionique[0,0,25 M] en NaCl, Gaines donne deux valeurs de k_q que nous avons portées sur la figure23. L'allure générale de sa courbe $k_q = f(\mu)$ est semblable à celle de la courbe déduite de nos résultats. A force ionique identique les valeurs des constantes de vitesse de Gaines diffèrent cependant des nôtres de 15 à 20 %. L'utilisation par Gaines d'un autre sel ($NaClO_4$) conduit à l'obtention de constantes de vitesse plus importantes, indiquant une influence de la nature des ions employés.

Nous avons également porté figure 23 les points $k_q = f(\mu)$ obtenus par Darwent et coll.[6] et par Rodgers et coll.[7]. L'ensemble de ces points est situé au voisinage de notre courbe expérimentale et constitue un groupe cohérent de résultats.

b.2. Etude de la diffusion

Nous avons calculé (voir appendice 1) par la formule de Debye Smoluchowski la variation théorique de la constante de diffusion k_D en fonc-

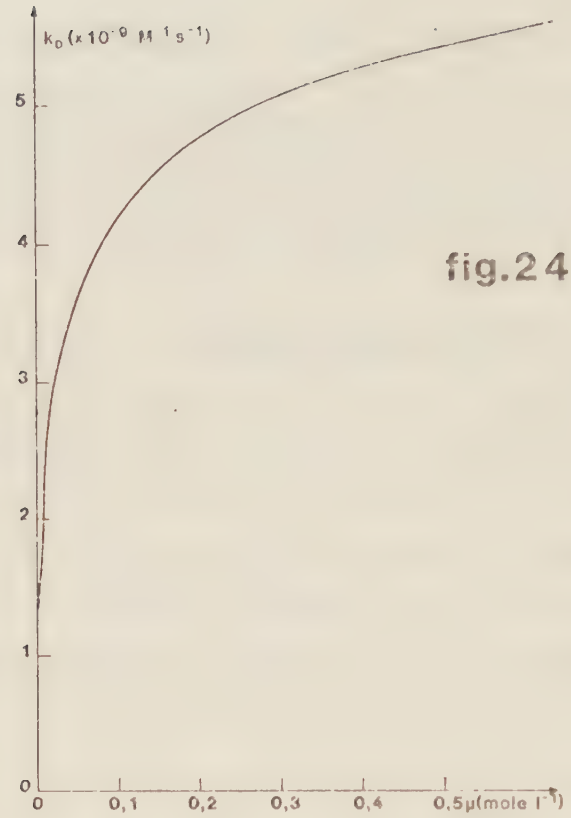


fig.24

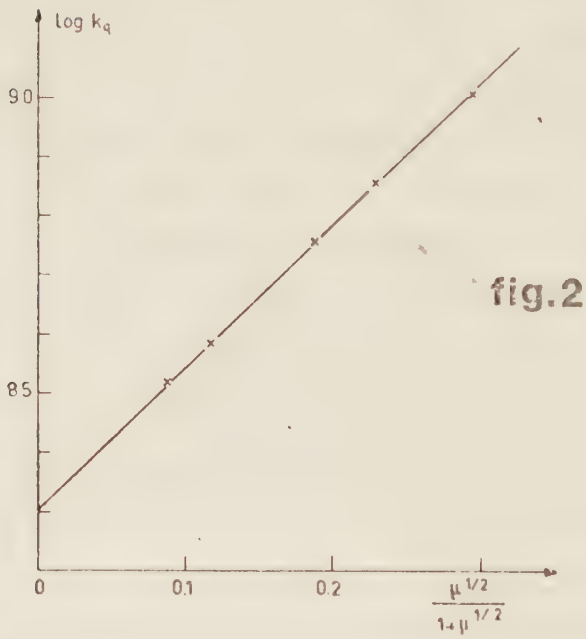


fig.25

Figure 24 : Courbe représentant la constante de diffusion k_D en fonction de la force ionique μ pour les ions $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+} calculée dans l'appendice 1.

Figure 25 : Représentation de log k_q d'après la formule de Bronsted (relation IV.4).

tion de la force ionique dans le cas des ions $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+} dans l'eau. La courbe obtenue est donnée figure 24 et appelle deux réserves :

(i) La valeur calculée de la constante de diffusion k_D est de $1,35.10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ pour une force ionique nulle. L'ionisation de l'eau et la présence des espèces réactives $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+} rendent cette valeur de k_D inaccessible et retire toute signification pratique à la partie de la courbe tracée pour les très faibles forces ioniques.

(ii) Pour les forces ioniques supérieures à 0.1 mole l^{-1} le potentiel d'interaction U prend une forme plus complexe que celle du potentiel proposée par Debye [12]. Les valeurs calculées de k_D sont supérieures aux valeurs réelles déduites de l'expérience. A la force ionique $\mu = 0,176$ mole l^{-1} pour laquelle nous avons déterminé l'ensemble des constantes de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par les relais nous retiendrons la valeur de 3×10^9 $M^{-1}s^{-1}$ pour k_D (voir § V.F.1).

Dans la limite de ces remarques cette courbe permet de mieux comprendre l'augmentation de la constantede vitesse k_q avec la force ionique. Avant de réagir avec les espèces excitées $Ru(bipy)_3^{2+*}$, les ions MV^{2+} diffusent dans le milieu ionique. Si le transfert d'électron intervient immédiatement après l'étape de diffusion, la réaction est dite contrôlée par la diffusion. Pour un même intercepteur le tableau IV.1 donne les valeurs obtenues pour le rapport $\frac{k_q}{k_D} = \alpha$, les valeurs de k_q étant expérimentales et les valeurs de k_D calculées par la formule de Debye-Smoluchowski. On constate que ce rapport α varie peu avec la force ionique.

Par ailleurs, la loi de Debye-Bronsted permet de relier directement constante de réaction et force ionique. Le domaine de validité de cette relation est délicat à déterminer (voir à ce sujet la réf.11). Comme la loi de Debye Smoluchowski, cette loi n'est pas applicable pour des forces ioniques importantes ($\mu > 0,1$ M). Néanmoins nous obtenons une relation linéaire en portant $\log k_q$ en fonction de $\frac{\mu^{1/2}}{1+\mu^{1/2}}$ (voir fig.25).

Aux faibles forces ioniques ($\mu < 0,01$ M), la loi de Debye-Bronsted (IV.4.) se simplifie et devient :

$$\lg k = \lg k^\circ + 1,02\, z_1 z_2 \sqrt{\mu} \qquad \text{(IV.5.)}$$

Dans ces conditions, on obtient à nouveau une relation linéaire en portant $\lg k_q$ en fonction de $\mu^{1/2}$ mais seulement pour les plus faibles forces ioniques utilisées ($\mu < 0,05$ M).

Composé n°	Notation	$E_{1/2}$ (V/ENH)	k_q ($\times 10^{-8}$ $M^{-1}s^{-1}$)
16	$4,4'\text{-}SPQ_4^{2+}$	- 0,78	0,96
10	SPQ_0^{2+}	- 0,72	1,8
15	$4,4'\text{-}SPQ_3^{2+}$	- 0,70	4,0
13	SPQ_4^{2+}	- 0,65	3,24
18	$3,3'\text{-}SPQ_2^{2+}$	- 0,59	6,01
12	SPQ_3^{2+}	- 0,55	5,74
14	$4,4'\text{-}SPQ_2^{2+}$	- 0,49	9,94
19	$6,6'\text{-}SPQ_2^{2+}$	- 0,48	9,25
17	$5,5'\text{-}SPQ_2^{2+}$	- 0,48	9,5
4	C_3MV^{2+}	- 0,45	5,3
1	MV^{2+}	- 0,44	10,3
5	C_7MV^{2+}	- 0,41	11,7
2	$SPQR_1^{2+}$	- 0,40	10,9
11	SPQ_2^{2+}	- 0,37	14,4
3	$SPQR_2^{2+}$	- 0,33	13,7
6	$Me_3MV_2^{4+}$	- 0,31	13,1

Tableau IV.2. Constantes de vitesse de désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les sels de 2,2' et 4,4'-bipyridinium en solution àqueuse (pH5)

De la figure 25 et de la relation [IV.4] qui est la mieux vérifiée nous déduisons A = B = 1, $z_1 z_2$ = 3,3 au lieu de 4, et k° = $2.10^8 M^{-1}s^{-1}$ ce qui est un ordre de grandeur plus faible que la constante de vitesse d'une réaction ionique contrôlée par la diffusion. Ces valeurs sont en bon accord avec celles que donnent Rodgers et coll.[7] : $z_1 z_2$ = 2,7 et k° = $1,8 .10^8 M^{-1}s^{-1}$.

c) Constantes expérimentales de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les viologènes et les phénanthrolines dans l'eau (pH5, μ = 0,176 M).

c.1. Les viologènes

Les constantes de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les viologènes (voir tableau II.1.), mesurées par spectroscopie par éclair laser, sont données dans le tableau IV.2. Toutes les valeurs de k_q de ce tableau ont été déterminées à partir de solutions de force ionique constante égale à 0,176 M, et à pH5.[18][19]

Les valeurs des constantes de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les viologènes données dans la littérature ont, en général, été déterminées dans des solvants non aqueux. Dans l'acétonitrile par exemple, Bock et coll.[2] ont trouvé pour le méthyl viologène $k_q = 2,4.10^9 M^{-1}s^{-1}$. La majorité des résultats obtenus dans l'eau concerne le méthyl viologène. Nous avons commenté les résultats pour lesquels était précisée la force ionique du milieu au §. IV. B.2.b . Il existe très peu de mesures de k_q pour les autres composés. Seules quelques valeurs de k_q sont données pour les composés 1,2,3,12 [4] et 1,12,15[8] dans l'eau. Toutes ces constantes sont déterminées par la méthode de Stern-Volmer (mesure de l'intensité d'émission) en supposant la durée de vie de l'état excité de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ égale à 600 ns. Nos valeurs sont inférieures à celles de Takuma et coll.[4] et supérieures à celles de Miller et coll.[8]. L'absence d'information concernant la force ionique des solutions utilisées par ces auteurs ajoutée à la différence de méthode rend cependant la comparaison difficile.

c.2. Les phénanthrolines

Dans les mêmes conditions (pH5, μ = 0,176 M) nous avons déterminé[19] les constantes de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ pour une série

différente de sels de 1,10-phénanthroline (orthophénanthroline) (voir tableau II.2).

Les résultats trouvés pour ces constantes de vitesse sont donnés dans le tableau IV.3.

Seuls Miller et coll.[8] donnent quelques constantes de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$, par ces composés (23, 25, 26). Leurs valeurs en moyenne trois fois plus faibles que les nôtres, sont susceptibles des mêmes remarques que celles émises dans le cas des viologènes.

d) Effet de structure

Dans une étude portant sur les dérivés pontés en position 2,2' de la bipyridine, Homer et Tomlinson [13] ont montré qu'aux molécules les plus planes correspondent les radicaux cations les plus stables, cette stabilité étant principalement fonction de la délocalisation de l'électron libre dans toute la molécule. Une autre formulation de cette condition de planéité est que parmi les formes de résonance des molécules existent une ou plusieurs formes ayant une double liaison entre les deux cycles aromatiques.

Pour les sels pontés de 2,2'-bipyridinium, lorsque la longueur n de la chaine carbonée reliant les deux atomes d'azote augmente (n> 2) le degré de coplanéité des deux noyaux pyridine diminue. Ceci se traduit par : (i) un déplacement vers les courtes longueurs d'onde des maximas d'absorption des viologènes (ii) un potentiel redox plus négatif (iii) une plus faible stabilité des radicaux cations.

Ces propriétés, que nous avons constaté pour un même ensemble de viologènes (11,12,13), sont vérifiées également par les autres sous-groupes des sels des 2,2'-bipyridine (14,15,16) et de 1,10-phénanthroline (22,23,24). Ceci conduit à envisager que pour chaque sous-groupe, un pont éthylénique plus important (n > 4) entrainerait un spectre et un potentiel redox $E_{1/2}$ du composé ponté proche de ceux du composé non ponté correspondant (10,21).

Portons maintenant notre attention sur le sous-groupe des molécules ayant le même n=2 (18,14,17,19) et notées p,p'-SPQ_2^{2+} avec p=3,4,5,6. Pour Homer et Tomlinson[13], l'effet du pont éthylénique l'emporte sur l'effet de déformation dû aux groupements méthyles. Nous constatons en effet, que les dérivés méthylés 4,4', 5,5' et 6,6' (14,17,19 respectivement) ont le même potentiel redox, mais qu'il est plus négatif pour le dérivé 3,3'(18) en rai-

son de l'encombrement stérique diminuant le degré de coplanéité du noyau bipyridine.

Ceci montre clairement que la structure de la molécule affecte en premier lieu son potentiel redox. Dès lors, il n'est vraiment possible de faire apparaitre l'influence directe de la structure sur la constante de vitesse k_q, que pour des molécules dont le potentiel redox est identique. Par exemple, si l'on compare d'une part les viologènes 14 et 17 et d'autre part, le viologène 2 et la phénanthroline 25 qui ont le même potentiel redox on trouve les mêmes constantes de désactivation. Par conséquent, la structure moléculaire de l'intercepteur n'a pas une influence significative sur la constante de vitesse de désactivation k_q pour les deux séries étudiées.

e. Effet du potentiel redox $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ du relais d'électron sur k_q.

e.1. Cas des sels de bipyridinium

On constate que, d'une façon générale, les constantes de vitesse de désactivation k_q les plus grandes sont celles obtenues avec les viologènes dont le potentiel redox $E_{1/2}$ $(V^{2+}/V^{+\cdot})$ est le plus important (tableau IV.2), et qu'elles tendent vers la constante de diffusion k_D.

Ces constantes de vitesse sont une fonction monotone décroissante du potentiel redox. Cette diminution est d'un facteur 15 pour une variation de $E_{1/2}$ d'environ 0,5 V.

Néanmoins quelques écarts sont observés pour certains composés (4,6). Ceci peut-être attribué à la réversibilité partielle de la première réduction des viologènes. Les potentiels de $1^{ère}$ et $2^{ème}$ réduction sont en effet généralement mesurés dans des solvants organiques où réactifs et produits sont totalement solubilisés. Nous utilisons ici comme valeur de potentiel redox le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ obtenu par voltampérométrie cyclique comme moyenne du potentiel d'oxydation et du potentiel de réduction. Cette méthode suppose la réaction entièrement réversible ce qui n'est pas toujours le cas avec les viologènes[14] et surtout, comme nous l'avons vu au chapitre III, avec les phénanthrolines.

e.2. Cas des sels de 1,10-phénanthroline

Nous avons choisi les orthophénanthrolines comme deuxième série de relais d'électrons pour les deux raisons suivantes :

Composé n°	$E_{1/2}$ (V/ ENH)	k_b (x 10^{-9} $M^{-1}s^{-1}$)	k_q (x $10^{-9}M^{-1}s^{-1}$
3	- 0,33	2,32	1,37
2	- 0,40	1,19	1,09
1	- 0,44	2,80	1,03
12	- 0,55	2,81	0,574
13	- 0,65	1,50	0,324

Tableau IV.4. Constantes de vitesse k_b de la réaction de retour

Composé N°	$E_{1/2}$ (V/ENH)	k_q (x 10^{-8} $M^{-1}s^{-1}$
21	- 0,51	1,35
24	- 0,45	2,14
25	- 0,40 (a)	10,8
26	- 0,31 (a)	16,5
22	- 0,25	18,0
23	- 0,13	22,0

Tableau IV.3. Constantes de vitesse de désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les sels 1,10-phénanthroline en solution aqueuse (pH5).

(a) d'après réf.8

i) cette série permet d'étendre la gamme des potentiels redox des relais étudiés, dans le but de renforcer la vérification, que nous ferons au chapitre suivant, des théories concernant les réactions de transfert d'électron .

ii) la structure à trois cycles des molécules de phénanthrolines devant les rendre plus rigides et plus planes, on pourrait s'attendre à une meilleure stabilité des radicaux cations correspondants. De plus cette structure devrait être moins favorable que celle des sels de bipyridinium à la réaction indésirable d'hydrogénation du relais d'électron.

En fait, il n'en est rien et la mesure des potentiels redox montre une certaine irréversibilité de la prémière réduction de certains de ces composés. L'une des conséquences de cette irréversibilité relative est l'absence de propriétés herbicides[13]. Une autre conséquence, concernant la production d'hydrogène, sera un comportement de relais d'électron médiocre (voir chap. VI).

Comme pour la série des sels de bipyridinium, nous observons pour les orthophénanthrolines (voir tableau IV.3) la même variation de la constante de vitesse de désactivation k_q avec le potentiel redox $E_{1/2}$.

En conclusion, pour les deux séries étudiées de sels de bipyridinium et de 1,10-phénanthroline .

(i) k_q augmente quand $E_{1/2}$ croît,

(ii) k_q tend vers une limite correspondant à la constante de diffusion dans l'eau estimée (voir § IV.B2.b3) à $3.10^9 M^{-1}s^{-1}$.

C. Etude de la réaction de retour k_b en fonction de $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$

La réaction primaire de désactivation de l'état excité du colorant par un relais est, comme nous l'avons vu au § III A1, accompagné d'une réaction de retour très rapide entre la forme oxydée du colorant et le radical cation suivant la réaction :

$$Ru(bipy)_3^{3+} + R^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + R^{2+}$$

Par cette réaction, l'énergie ayant pu être stockée lors de l'étape primaire de transfert d'électron, est perdue. La réaction de retour, qui entre en compétition avec la réduction de $Ru(bipy)_3^{3+}$ par l'EDTA, limite donc la quantité d'espèces $R^{+\cdot}$ effectivement produites et disponibles pour

la réaction de réduction des protons au contact du catalyseur. Pour les systèmes de décomposition de l'eau analogues à ceux décrits au chapitre I cette réaction constitue un des facteurs principaux d'abaissement du rendement de photoproduction d'hydrogène.

Il a été envisagé, dans le but de "ralentir" la réaction de retour, et afin d'éviter l'utilisation de l'EDTA qui est consommé au cours de la réaction, de faire appel à des membranes (micelles, liposomes ...) dont les propriétés électrostatiques peuvent défavoriser le transfert d'électron retour au profit du transfert d'électron du colorant excité vers le relais. Les résultats obtenus à l'heure actuelle par cette voie n'ont pas permis d'améliorer notablement les systèmes homogènes en ce qui concerne la production d'hydrogène [11][15][16], l'EDTA restant de plus nécessaire.

Le tableau IV.4 présente les résultats que nous avons obtenus dans la détermination des constantes de vitesse k_b de réaction de retour avec différents relais de la famille des viologènes. Ces valeurs de k_b sont proches de la constante de diffusion et sont plus élevées que les valeurs de k_q correspondantes. Comme l'incertitude concernant la détermination des coefficients d'extinction molaire des sels de bipyridinium semi-réduits $V^{+\cdot}$ que nous avons déduit de spectres de la littérature[17] est importante (de l'ordre de 30 %), il est difficile de conclure à une variation de k_b avec $E_{1/2}$ pour des potentiels redox compris entre - 0,33 V et - 0,65 V. On peut, néanmoins, considérer que la réaction de retour est contrôlée par la diffusion dans ce domaine.[19]

Bibliographie du chapitre IV

1.a. J.N. DEMAS, D.G. TAYLOR
Inorg. Chem. 18 (1979) 3177

b. F. BOLETTA, A. JURVIS, M. MAESTRI, D. SANDRINI
Inorg. Chim. Acta, 44 (1980) L 175

2. C.R. BOCK. T.J. MEYER, D.G. WHITTEN
JACS 96 (1974) 4710

3. C.R.BOCK, J.A. CONNOR, A.R. GUTIERREZ, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN
B.P. SULLIVAN, J.K. NAGLE
JACS 101 (1979) 4815

4. K. TAKUMA, Y. SHUTO, T. MATSUO
Chem. Lett. (1978) 983

5. G.L. GAINES Jr
J.Phys. Chem. 83 (1979) 3088

6. J.R. DARWENT, K. KALYANASUNDARAM
J.C.S. Far. Trans. 2, 77 (1981) 373

7. M.A.J. RODGERS, J.C. BECKER
J. Phys. Chem. 84 (1980) 2762

8. D. MILLER, G. MAC LENDON
Inorg. Chem. 20 (1981) 950

9. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H.B. KAGAN
Nouv. J. Chim. 4 (1980) 377

10. P. DEBYE
Trans. Electrochem. Soc. 82 (1942) 265

11. M.H. DUNG, J.J. KOZAK
J. Chem. Phys. 76 (1982) 984

12. R.O. WATTS, I.J. MC GEE
Liquid State Chemical Physics 1976, J. Wiley

13.a. R.F. HOMER, G.C. MEES, T.E. TOMLINSON
J. Sci. Food. Agric. (1960) 309

b. R.F. HOMER, T.E. TOMLINSON
J. Chem. Soc. (1960) 2498

14. C.L. BIRD, A.T. KUHN
Chem. Soc. Rev. 10 (1981) 49

15.a. M. CALVIN
Acc. Chem. Res. 11 (1978) 369

b. M. CALVIN, J.W. OTVOS, W.E. FORD
Nature 274 (1978) 507

16. M.S. TUNULI, J.H. FENDLER
JACS 103 (1981) 2507

17. J.A. FARRINGTON, M. EBERT, E.J. LAND
J.C.S. Faraday I, 78 (1978) 665

18. E. AMOUYAL, B. ZIDLER, P. KELLER and A. MORADPOUR
Chem. Phys. Lett. 74 (1980) 314

19. E. AMOUYAL and B. ZIDLER
Isr. J. of Chem. 22 (1982) 117

CHAPITRE V

Application des modèles théoriques à la réaction primaire de transfert d'électron

Nous avons montré au chapitre précédent que les constantes de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les relais dépendent de leur potentiel redox. Nous allons discuter ces résultats dans le cadre des modèles théoriques ou semi-empiriques interprétant les réactions de désactivation par transfert d'électron. Nous en déduirons principalement une relation $k_q = f(E_{1/2})$ entre la constante de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ pour un composé (de $E_{1/2}$ connu) de l'une des deux familles de relais expérimentées, et le potentiel redox de ce composé.

A. Généralités sur les réactions de transfert d'électron

On dit qu'une réaction de transfert électronique est hétéronucléaire lorsque produits et réactifs sont différents. La réaction d'oxydo-réduction modifiant alors le système, la variation d'énergie libre n'est pas nulle.

1. Transfert par sphères internes ; transfert par sphères externes

Les réactions de transfert d'électron sont généralement classées en deux groupes[1] : (i) les réactions procèdant par complexe activé par sphère externe c'est-à-dire les réactions pour lesquelles le solvant (milieu externe) subit une importante réorganisation (ii) les réactions de transfert par sphère interne, les deux molécules réactives partageant des ligands de leurs premières sphères de coordination dans le complexe activé.

Il n'est pas toujours facile de distinguer à quel groupe appartient une réaction de transfert d'électron. Lorsqu'aucun ligand (bipyridine dans notre cas) n'est échangé entre les réactifs il est probable que le trans-

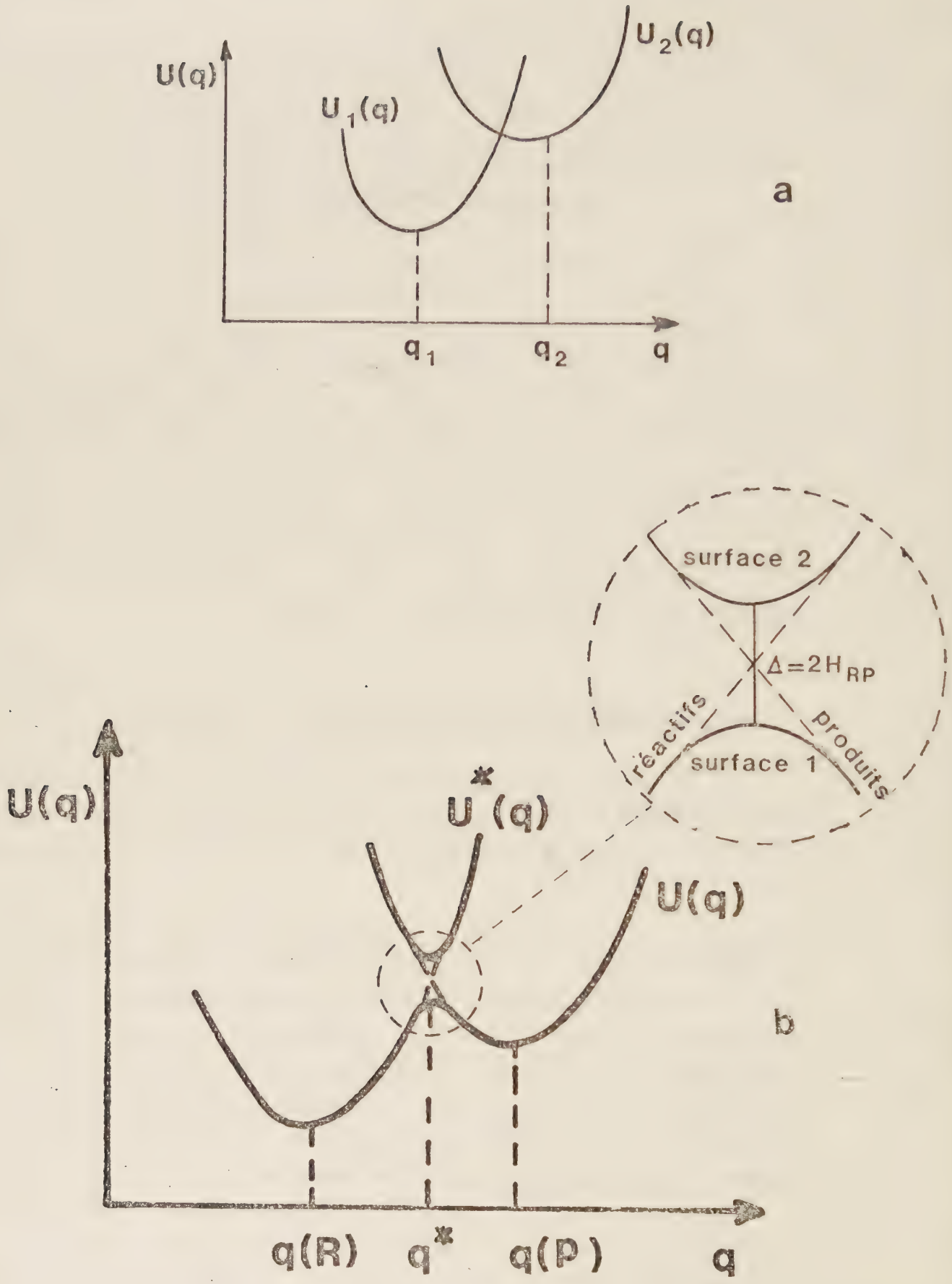


Figure 26 : Représentation schématique d'un processus de transfert d'électron : courbes d'énergie potentielles d'ordre zéro (a) et d'ordre 1 (b)

fert se fasse par sphère externe. On considère donc que les réactions dont la constante de vitesse est très grande (de l'ordre de la diffusion) appartiennent au groupe des réactions procèdant par sphère externe, le transfert ne comportant pas d'étape de déplacement de ligand. Pour cet ensemble de réactions englobant la plupart des réactions de transfert électronique en solution, et en particulier la réaction entre $Ru(bipy)_3^{2+*}$, et les différents intercepteurs étudiés dans ce travail, l'influence du solvant apparait comme essentielle.

2. Réactions adiabatiques et non adiabatiques

Envisageons une réaction de transfert d'électron en milieu homogène conduisant d'un état initial noté 1 à un état final noté 2 et notons U(q) l'énergie potentielle totale du système pour une configuration nucléaire donnée. La figure 26a représente les variations des deux fonctions $U_1(q)$ et $U_2(q)$ respectivement des réactifs (1) et des produits (2) de cette réaction. Ces courbes sont dites surfaces d'énergie potentielle d'ordre zéro. Elles sont une première approximation ne tenant pas compte du couplage existant entre les niveaux d'énergie voisins de départ et d'arrivée de l'électron au moment de son transfert. Cette interaction provoque une levée de dégénérescence du système au niveau de l'intersection conduisant à une séparation des deux courbes par un intervalle Δ d'énergie. Les deux courbes U(q) et $U^*(q)$ obtenues ainsi sont dites d'ordre un[1][2] (voir fig.26b).

Pour des valeurs de Δ importantes la probabilité $\kappa(\Delta)$ de transfert d'électron est voisine de 1. Il n'y a alors pas de changement des nombres électroniques quantiques : la réaction a lieu sur une simple surface d'énergie potentielle électronique U(q) et le transfert est dit adiabatique.

Pour des valeurs faibles de Δ le système peut passer de U(q) à $U^*(q)$ en suivant la courbe d'énergie potentielle $V_1(q)$, évitant le transfert électronique. Celui-ci ayant alors une probabilité très faible de se produire est dit non adiabatique ($\kappa \ll 1$).

B. Réactions adiabatiques de transfert d'électron en milieu homogène par sphères externes : théorie de Marcus

1. Généralités

Les réactions adiabatiques ont été réparties historiquement en deux classes suivant la valeur de l'hamiltonien de couplage H_{RP} (Fig.26b):

(i) Les réactions pour lesquelles H_{RP} est suffisant pour que la probabilité de transfert d'électron soit égale à l'unité, mais néanmoins trop faible pour que le complexe activé soit d'énergie non nulle. Le transfert d'électron est alors un processus discontinu entre une paire de réactifs et une paire de produits. Il y a dans ce cas distinction entre deux complexes activés avant transfert et après transfert de l'électron (ii) La classe englobant les réactions dont le H_{RP} est grand. Electrons et noyaux sont en permanence en équilibre. Le complexe est un intermédiaire continu entre réactifs et produits, ayant les propriétés d'une molécule.

A ces deux classes limites de réactions adiabatiques correspondent les deux modèles théoriques de Marcus[3] pour la première et de Hush[4] pour la seconde. Ces deux modèles aboutissent aux mêmes conclusions mais, parce qu'il est plus développé et que ses paramètres sont accessibles par l'expérience, le modèle théorique de Marcus est le plus utilisé pour interpréter les réactions de transfert électronique adiabatique. Nous nous limiterons donc à un rappel sommaire de la théorie de Marcus.

2. Théorie de Marcus

Considérons la réaction adiabatique de transfert d'électron par sphères externes suivante :

$$(D^-,A) \xrightarrow{k} (D,A^-) \qquad (V.1)$$

Cette réaction conduit le complexe activé de réactifs (D^-,A) au complexe activé de produits (D,A^-) par un chemin thermodynamiquement réversible c'est-à-dire que le complexe hypothétique envisagé passe par une succession d'états pour lesquels sa distribution électronique est choisie en équilibre avec les ligands et les molécules de solvant .

Selon la théorie de Marcus[3] la constante de vitesse de cette réaction contrôlée par l'activation est donnée par la loi :

$$k = z \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \qquad (V.2)$$

z étant le nombre effectif de collisions, choisi par Marcus comme étant une valeur universelle pour l'eau : $2{,}5.10^{11} M^{-1} s^{-1}$.

$\Delta G^{\neq}$ étant l'enthalpie libre d'activation de la réaction [V.1], elle est reliée à la variation d'enthalpie libre standard ΔG par l'expression suivante :

$$\Delta G^{*} = \frac{\lambda}{4}\left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda}\right)^{2} \qquad (V.3)$$

où λ est une constante dépendant du complexe activé et du solvant. Elle est appelée constante de réorganisation et contient aussi bien le réarrangement du milieu environnant le complexe de collision que la réorganisation de sa sphère interne. On peut distinguer ces deux contributions en posant :

$$\lambda = \lambda_o + \lambda_i \qquad (V.4)$$

λ_o (outer) se rapportant à la sphère externe, λ_i (inner) se rapportant à la sphère interne. Pour des réactions procèdant par sphère externe λ_i est considéré comme négligeable devant λ_o ($\lambda \simeq \lambda_o$). En considérant le solvant comme un diélectrique continu Marcus a établi que :

$$\lambda_o = \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{a_{12}}\right)\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)(ne)^2 \qquad (V.5)$$

où D_{op} et D_s sont respectivement les constantes diélectriques optique et statique du solvant, a_1 et a_2 les rayons des réactifs, a_{12} le rayon effectif de réaction et n le nombre d'électrons transférés.

La figure 27 donne la représentation graphique de la relation [V.3].

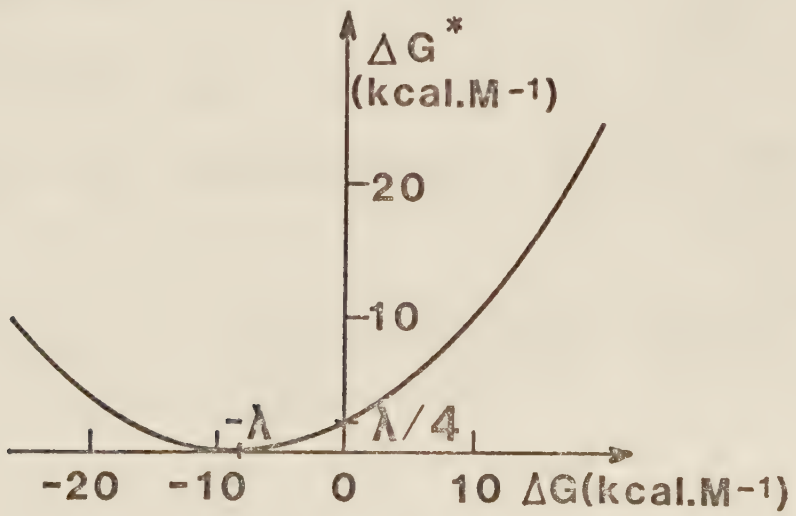


Figure 27 : Représentation graphique de la relation (V.3) théorique de Marcus pour λ = 8 kcal mole^{-1}.

On obtient pour $\Delta G = 0$ une énergie d'activation

$$\Delta G^{\neq}(0) = \frac{\lambda}{4} \qquad (V.6)$$

appelée barrière intrinsèque de réorganisation. La courbe est symétrique par rapport à la droite d'équation $\Delta G^{\neq} = -\lambda$, abscisse pour laquelle elle passe par un minimum ($\Delta G^{\neq} = 0$ pour $\Delta G = -\lambda$). Corrélativement, la constante de vitesse k (relation (V.2)) est maximum pour $\Delta G = -\lambda$ et diminue quand ΔG s'écarte de cette valeur.

Avant de discuter au § D les limites de la théorie de Marcus, nous allons d'abord examiner le schéma cinétique plus complet englobant la réaction [V-1] et qui peut être appliqué à nos résultats expérimentaux à partir du modèle de Marcus.

C. Schéma cinétique de la réaction primaire de transfert d'électron

La figure 28 détaille l'ensemble des étapes réactionnelles dans le cas de la désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+\neq}$ par un relais d'électron R^{2+} (viologène ou phénanthroline).

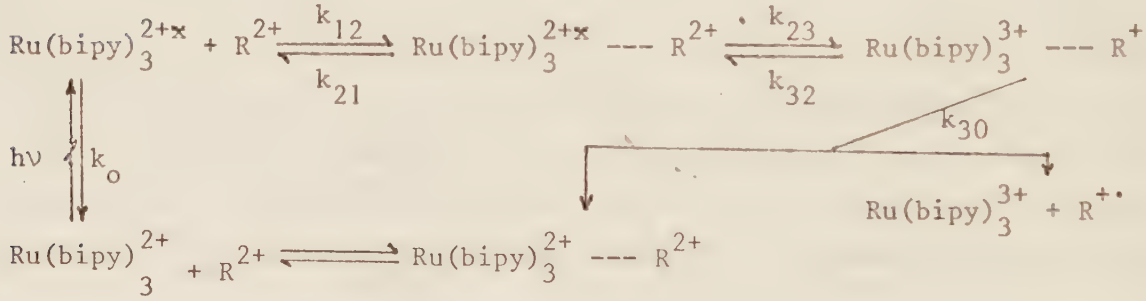


Figure 28 : Mécanisme du transfert d'électron de $Ru(bipy)_3^{2+}$ vers un relais d'électron R^{2+}

Nous voyons que la réaction [V.1] du paragraphe précédent est représentée dans ce schéma par la réaction (2,3) de constante de vitesse k_{23}.

Cette réaction ne peut intervenir qu'après les deux étapes respectivement d'excitation du colorant ($h\nu$, k_o) et de diffusion des réactifs (k_{12},k_{21}) pour former le complexe activé de collision ($Ru(bipy)_3^{2+*}$ --- R^{2+}).

k_{30} comprend toutes les voies de disparition de la paire d'ions solvatés ($Ru(bipy)_3^{3+}$ --- $R^{+\cdot}$), en particulier la séparation effective des deux ions et le transfert d'électron retour conduisant aux états fondamentaux des réactifs initiaux.

Rehm et Weller[5] (cf app.2) en utilisant l'approximation de l'état stationnaire ont exprimé la constante de désactivation observée k_q en fonction des différents paramètres selon la relation suivante :

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}} + \frac{1}{K_{23}} \frac{k_{21}}{k_{30}}} \qquad (V.7)$$

avec $K_{23} = \frac{k_{23}}{k_{32}} = \exp(-\frac{\Delta G_{23}}{RT})$

ΔG_{23} étant la variation d'enthalpie libre pour la réaction de transfert d'électron.

Rehm et Weller[5] ont supposé que : (i) tous les transferts d'électrons (k_{23}, k_{32}, k_{30}) suivent un mécanisme général du type transfert d'électron adiabatique par sphère externe. Ces constantes de vitesse pouvant s'écrire sous la forme

$$k_{ij} = k^\circ \exp\ (-\frac{\Delta G^*_{ij}}{RT}) \qquad (V.8)$$

ne diffèrent que par l'énergie d'activation ΔG^*_{ij}, avec le même facteur de fréquence k° qui ne dépend que des propriétés diélectriques du solvant et qui est égal à z d'après l'équation [V.2]. (ii) l'énergie d'activation du transfert d'électron conduisant aux produits, à l'état fondamental, est voisine de zéro ; par conséquent : $k^\circ \simeq k_{30}$.

La relation [V.7] devient :

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{12}}{K_{12}k_{30}} \left[e^{\frac{\Delta G^*_{23}}{RT}} + e^{\frac{\Delta G_{23}}{RT}} \right]} \qquad (V.9)$$

avec $K_{12} = \frac{k_{12}}{k_{21}}$

Pour un ensemble de réactions de transfert d'électron intervenant entre un même donneur et une série homogène d'accepteurs (c'est-à-dire qui ont même taille, même charge électrique... mais des potentiels redox $E_{1/2}$ différents), les paramètres k_{12}, k_{21}, k_{30} ainsi que $\Delta G_{23}^{\neq}(0)$ sont des constantes ne dépendant que des caractéristiques moyennes des différents accepteurs.

Comme $\Delta G_{23}^{\neq}$ s'exprime en fonction de ΔG_{23} (équation V-3), la relation [V.9] montre que la constante de désactivation k_q ne dépend, dans ces conditions, que de ΔG_{23}.

La valeur de ΔG_{23}, variation d'enthalpie libre pour la réaction totale de transfert d'électron, peut être calculée à partir de grandeurs expérimentales à savoir des potentiels redox $E_{1/2}(Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*})$ du donneur et $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$ des accepteurs par la relation (cf. app. 3):

$$\Delta G_{23} = E_{1/2}(Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*}) - E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot}) + \Delta W \qquad (V.10)$$

ΔW étant un terme d'énergie électrostatique correspondant à la différence de travail mis en jeu lors de l'approche des réactifs et lors de l'éloignement des produits. En général ΔW est faible et négligeable en milieu polaire (appendice 3)

Comme $E_{1/2}(Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*})$ est constant pour la série d'intercepteurs R^{2+}, la constante de vitesse de désactivation k_q de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par R^{2+} sera fonction uniquement de $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$.

D. Limites de la théorie de Marcus

La fonction [V-9] du paragraphe précédent qui relie la constante de vitesse de désactivation k_q à la variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron ΔG_{23} a un domaine de validité estimé par Marcus à $|\Delta G_{23}| < \lambda$

Les études réalisées par de nombreux auteurs ont montré effectivement que dans ce domaine de ΔG_{23}, on obtient un très bon accord avec l'expérience.

Mais pour $\Delta G_{23} < -\lambda$, appelée région inverse de Marcus, la relation de Marcus prévoit une diminution des valeurs des constantes de désactiva-

tion, ce qui n'a pas été vérifié jusqu'à présent par l'expérience[5]. On observe en effet expérimentalement que pour des valeurs très négatives de ΔG_{23} les constantes de vitesse k_q conservent une valeur fixe voisine de la constante de diffusion[5]. Ceci impose que $\Delta G^{\neq}_{23}$ reste égal à zéro pour les valeurs de $\Delta G_{23} < -\lambda$.

Selon Efrima et Bixon[6], la non-observation expérimentale de la région inverse de Marcus pourrait être due à la participation d'états vibrationnels excités, au cours du transfert d'électron. Cette explication est illustrée par les diagrammes de la figure 29 .

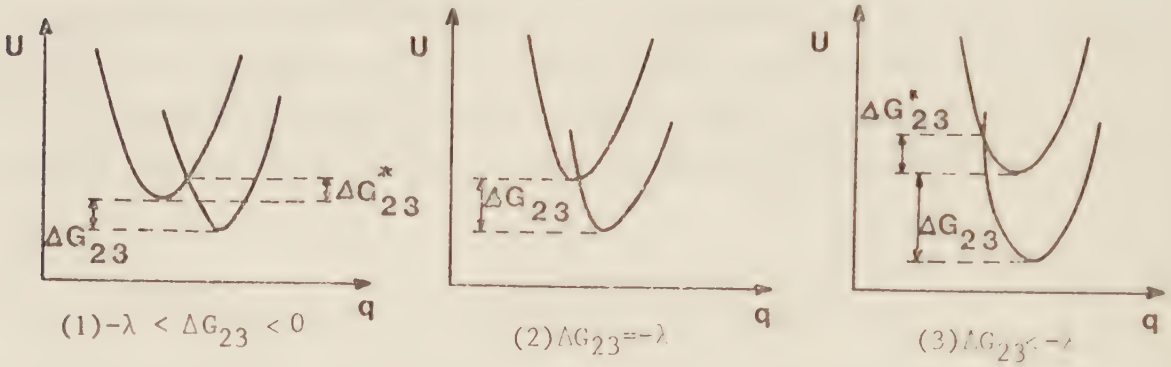
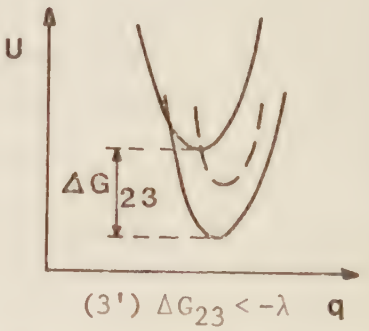


Figure 29 : Surfaces d'énergie potentielle des états initial et final illustrant la théorie d'Efrima et Bixon (réf.6)



Selon Efrima et Bixon, on peut toujours trouver, pour de grosses molécules organiques, des états vibrationels excités tels que $\Delta G^{\neq}_{23} = 0$ c'est-à-dire que la constante de vitesse reste maximum. Les diagrammes 1 et 2 montrent que l'énergie d'activation $\Delta G^{\neq}_{23}$ diminue quand ΔG_{23} décroît et $\Delta G^{\neq}_{23} = 0$ pour $\Delta G_{23} = -\lambda$ (diag. 2). Les diagrammes 3 et 3' illustrent respectivement la région inverse de Marcus (diag.3) et l'explication d'Efrima et Bixon (diag.3'). Pour $\Delta G_{23} < -\lambda$ quand ΔG_{23} diminue $\Delta G^{\neq}_{23}$ augmente et la vitesse décroît (diag.3). Si on fait appel aux états vibroniques excités (Efrima et Bixon) on voit que (diag.3') $\Delta G^{\neq}_{23}$ est nul et la vitesse reste maximale. On retrouve donc le résultat du diagramme 2.

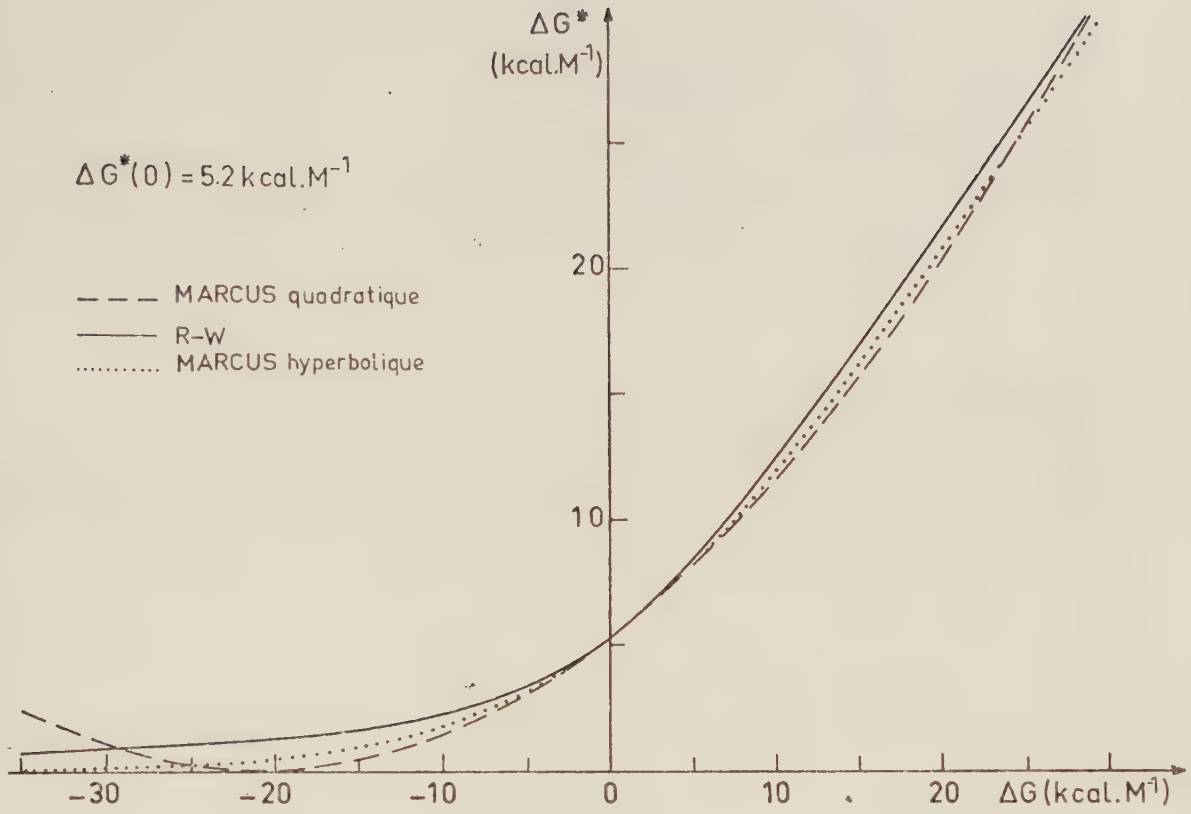


Figure 30 : Représentation graphique de ΔG^{*}_{23} en fonction de ΔG_{23} d'après les relations [V.11], [V.12] et [V.13], et pour $\Delta G^{*}(0)$ = 5,2 kcal mole^{-1}.

D'autres explications ont été avancées pour justifier que les constantes de vitesse observées ne décroissent pas dans la région inverse de Marcus, en particulier l'existence d'effets quantiques ne prenant d'importance que pour des valeurs suffisamment négatives de ΔG_{23} [7][8].

Rehm et Weller [5], qui ont montré expérimentalement que la relation [V.3] n'est pas applicable pour $\Delta G < -\lambda$, ont proposé de la remplacer par une relation empirique[5]. Récemment, Scandola et Balzani[9] ont appliqué aux réactions de transfert d'électron une relation théorique proposée initialement par Marcus dans le cas de réactions de transfert de protons.

Nous allons maintenant donner et comparer ces différentes relations.

E. Relations entre $\Delta G^{\neq}_{23}$ et ΔG_{23} [10]

L'enthalpie libre d'activation $\Delta G^{\neq}_{23}$ et la variation d'enthalpie libre totale ΔG_{23} pour la réaction de transfert d'électron peuvent être reliées par l'une des 3 équations suivantes :

(i) L'équation "quadratique" de Marcus [3]

$$\Delta G^{\neq}_{23} = \Delta G^{\neq}_{23}(0)\left[1 + \frac{\Delta G_{23}}{4\Delta G_{23}(0)}\right]^2 \qquad (V.11)$$

(ii) L'équation empirique de Rehm et Weller [5]

$$\Delta G^{\neq}_{23} = \frac{1}{2}\Delta G_{23} + \left\{\left(\frac{1}{2}\Delta G_{23}\right)^2 + \left[\Delta G^{\neq}_{23}(0)\right]^2\right\}^{1/2} \qquad (V.12)$$

(iii) L'équation "hyperbolique" proposée la première fois par Marcus pour les réactions de transfert d'atomes et de protons, retrouvée plus tard par Agmon et Levine [11] (cf App.4) par un traitement thermodynamique des cinétiques de réactions concertées, et enfin utilisée récemment par Scandola et Balzani[9] pour les réactions de transfert d'électron :

$$\Delta G^{\neq}_{23} = \Delta G_{23} + \frac{\Delta G^{\neq}_{23}(0)}{\ell n 2}\ell n\left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{23}\ell n 2}{\Delta G^{\neq}_{23}(0)}\right)\right] \qquad (V.13)$$

La relation [V.11] est la relation générale de Marcus (équivalente à la relation V.3) qui n'est pas vérifiée par l'expérience dans la région inverse $\Delta G_{23} < -4\Delta G^{\neq}_{23}(0)$ (§ V.D). La représentation graphique de cette équation est donnée sur la figure 30 pour $\Delta G^{\neq}_{23}(0) = 5{,}2$ kcal M^{-1}.

Composé n°	$E_{1/2}$ (V/ENH)	ΔG_{23} (V)	ΔG_{23} (kcal mole^{-1})	k_q (x 10^{-8} M^{-1} s^{-1})
16	- 0,78	- 0,05	- 1,15	0,96
10	- 0,72	- 0,11	- 2,54	1,8
15	- 0,70	- 0,13	- 3,00	4,0
13	- 0,65	- 0,18	- 4,16	3,24
18	- 0,59	- 0,24	- 5,54	6,01
12	- 0,55	- 0,28	- 6,46	5,74
14	- 0,49	- 0,34	- 7,85	9,94
19	- 0,48	- 0,35	- 8,08	9,25
17	- 0,48	- 0,35	- 8,08	9,5
4	- 0,45	- 0,38	- 8,77	5,3
1	- 0,44	- 0,39	- 9,00	10,3
5	- 0,41	- 0,42	- 9,70	11,7
2	- 0,40	- 0,43	- 9,93	10,9
11	- 0,37	- 0,46	- 10,62	14,4
3	- 0,33	- 0,50	- 11,54	13,7

Tableau (V.1) : constantes de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les viologènes dans l'eau (pH5, μ = 0,176 M) et variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron.

La figure 30 fournit également les représentations graphiques des relations [V.12] et [V.13]. Ces deux courbes sont très voisines et les différences qu'elles présentent avec la courbe de Marcus apparaissent clairement : (i) Quand ΔG_{23} devient grand et positif, $\Delta G^{\neq}_{23}$ tend asymptotiquement vers ΔG_{23} ; (ii) Quand ΔG_{23} devient grand en valeur absolue et négatif, $\Delta G^{\neq}_{23}$ tend vers zéro. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux et la non-observation de la région inverse de Marcus. Notons que les équations [V.12] et [V.13] ont des comportements d'autant plus voisins que $\Delta G^{\neq}_{23}(0)$ est faible, les différences apparaissant essentiellement pour des valeurs de ΔG_{23} voisines de $-\lambda$.

Les conséquences de l'utilisation de l'une des relations [V.11], [V.12] ou [V.13] dans l'équation [V.9] sont les suivantes :

Lorsque ΔG_{23} devient très négatif ($\Delta G_{23} < -4\Delta G^{\neq}_{23}(0)$) les relations [V.12] et [V.13] font tendre k_q vers une valeur limite donnée par :

$$k_q^{max} = \frac{k_{12} K_{12} k_{30}}{k_{12} + K_{12} k_{30}} \qquad (V.14)$$

alors qu'avec la relation [V.11] k_q décroît rapidement.

Dans la région "normale" de Marcus $-4\Delta G^{\neq}_{23}(0) < \Delta G_{23} < 4\Delta G^{\neq}_{23}(0)$, k_q décroît de manière équivalente avec les 3 relations [V.11], [V.12] et [V.13].

F. Application des modèles théoriques à la désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par les sels de bipyridinium et de 1,10-phénanthrolinium.[13][14]

Examinons maintenant le cas des deux familles homogènes de viologènes et de phénanthrolines que nous avons choisies. En supposant que la désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ par ces composés réponde au schéma cinétique exposé au paragraphe C, nous avons testé chacune des 3 relations [V.11] à [V.13] en ajustant les différents paramètres (k_{12}, $\Delta G^{\neq}_{23}(0)$, $\frac{k_{21}}{k_{30}}$) permettant d'obtenir le meilleur accord entre les constantes de vitesse k_q calculées par la relation [V-9] associée à l'une de ces relations, et les constantes de vitesse k_q que nous avons obtenues expérimentalement.

1. Série des viologènes

Le tableau (V.1) rassemble les valeurs de $E_{1/2}$, $\Delta G_{23}(V)$, ΔG_{23} (kcal mole^{-1}) et k_q obtenues pour l'ensemble des viologènes. Les valeurs $\Delta G_{23}(V)$ et

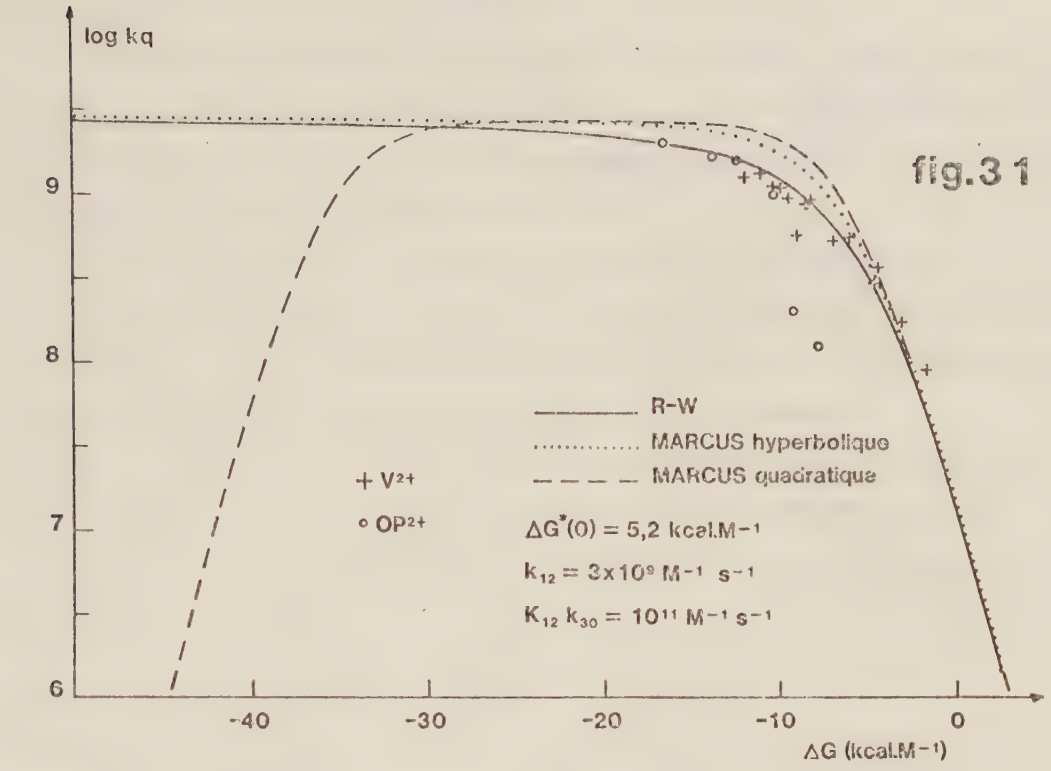


fig.31

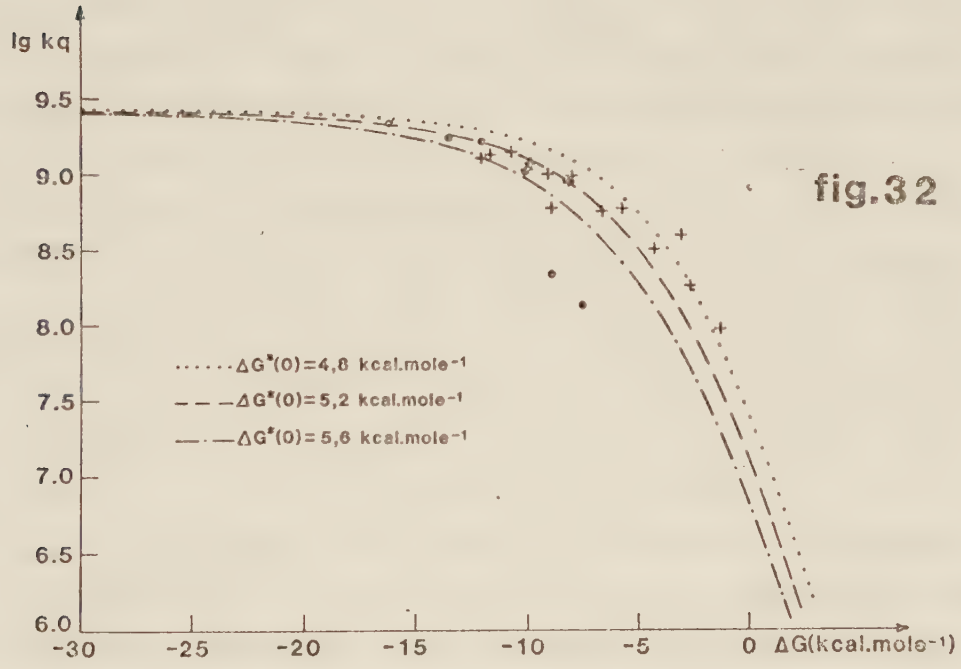


fig.32

Figure 31 : Représentation de log k_q en fonction de ΔG_{23} pour la désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les ions bipyridinium (+) et les ions phénanthrolines (o). Les 3 courbes ont été calculées en combinant les équations [V.9] et [V.10] avec les équations [V.11] (—), [V.12] (---), et [V.13] (...) respectivement.

Figure 32 : Variation avec ΔG^{x}_{23} (0) de la représentation de log k_q en fonction de ΔG_{23} dans le cas du modèle de Rehm-Weller.

ΔG_{23}(kcal.mole^{-1}) ont été calculée (cf.app.3) à l'aide de la formule [V.10] en prenant $E_{\frac{1}{2}}Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*}$ =-0,84 V et ΔW = 0,01 V. Les valeurs expérimentales de k_q correspondantes sont portées sur la figure31.

La représentation graphique de lg k_q en fonction de ΔG_{23} montre que : (i) nos points expérimentaux se situent loin de la région inverse de Marcus (ii) nos résultats sont compatibles avec les 3 modèles, et en particulier avec le traitement de Rehm et Weller. Avec $k_{12} = 3.10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ le meilleur accord est obtenu pour $K_{12}k_{30} = 10^{11}$ $M^{-1}s^{-1}$ et $\Delta G_{23}^{*}(0)$ = 5,2 kcal M^{-1}.

Ces valeurs concordent bien avec celles de la littérature. $K_{12}k_{30}$ a été estimé égal à 4.10^{11} $M^{-1}s^{-1}$ et ΔG_{23}^{*} (0) à 4,25 kcal M^{-1} dans le cas de la désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par une série de viologènes voisine de la nôtre, mais en solution dans l'acétonitrile [12].

Par ailleurs, il est possible de calculer la valeur théorique de la barrière intrinsèque ΔG_{23}^{*} (0) $=\frac{\lambda}{4}$ à l'aide de la relation [V.5] avec $\lambda = \lambda_o$. Ceci suppose que λ ne dépend que de la réorientation des molécules de solvant. Les rayons moyens a_1 et a_2 sont respectivement pris égaux à 7,1 Å et 3,8 Å [12] ; $a_{12} = a_1 + a_2$ = 10,9 Å ; D_s = 80 et D_{op} = 1,78 pour l'eau. Le calcul conduit à $\Delta G^{*}(0)$ = 5 kcal M^{-1}, valeur qui est en bon accord avec la valeur de 5,2 kcal M^{-1} déduite de nos résultats expérimentaux.

La figure 32 présente pour différentes valeurs de $\Delta G^{*}(0)$ les courbes obtenues en utilisant la relation de Rehm et Weller (avec $k_{12} = 3.10^9 M^{-1}s^{-1}$ et $K_{12}k_{30} = 10^{11} M^{-1}s^{-1}$). Ce faisceau de courbes permet d'estimer l'incertitude sur la valeur de $\Delta G^{*}(0)$ à environ 0,4 kcal M^{-1}.

La méthode utilisée pour corréler les points expérimentaux appelle la remarque suivante : la variation de chaque paramètre de la formule [V.9] à savoir k_{12}, $K_{12}k_{30}$, ΔG_{23}^{*} (0), a un effet qui lui est propre sur la courbe log k_q en fonction de ΔG_{23} (voir figure 32) ; k_{12} fixe la hauteur du plateau de la courbe ; $K_{12}k_{30}$ joue principalement sur l'allure plus ou moins prononcée de la courbure de la région intermédiaire et une variation de ΔG_{23}^{*} (0) joue sur l'ampleur de cette courbure. L'étude des faisceaux de courbes tracés en maintenant 2 des 3 paramètres constants nous a conduit à la courbe qui rend le mieux compte de nos résultats. Celle-ci est obtenue, comme nous l'avons dit précédemment, pour $k_{12} = 3.10^9$ $M^{-1}s^{-1}$, $K_{12}k_{30} = 10^{11} M^{-1}s^{-1}$, $\Delta G^{*}(0)$ = 5,2 kcal M^{-1}.

2. Série des phénanthrolinium

Le tableau (V.2) regroupe les valeurs de $E_{1/2}$, ΔG_{23}(V), ΔG_{23}(kcal.mole^{-1}) et k_q concernant les phénanthrolines, ΔG_{23}(V) et ΔG_{23}(kcal) étant calculés de la même façon que pour les viologènes. Les points expérimentaux sont également portés sur la figure 31.

Cette figure montre que la corrélation obtenue pour les viologènes à l'aide de la relation de Rehm et Weller est également valable pour les orthophénanthrolines, exceptés OP_4^{2+} et OP_o^{2+} qui se sont révélées très instables - voir chapitre III - au cours des expériences.

La série des orthophénanthrolines a donc permis de vérifier et de généraliser la corrélation obtenue avec la série des viologènes, et de l'étendre vers les ΔG_{23} plus négatifs, jusqu'à une valeur de $\Delta G_{23} \simeq -4\ G^{*}_{23}(0)$.

Composé n°	$E_{1/2}$ (V / ENH)	ΔG_{23} (V)	ΔG_{23} (kcal mole^{-1})	k_q (x 10^{-8} M^{-1} s^{-1})
21	- 0,51	- 0,32	- 7,39	1,35
24	- 0,45	- 0,38	- 8,77	2,14
25	- 0,40	- 0,43	- 9,93	10,8
26	- 0,31	- 0,52	- 12	16,5
22	- 0,25	- 0,58	- 13,39	18
23	- 0,13	- 0,70	- 16,16	22,0

Tableau (V.2) : constantes de vitesse de désactivation du $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les orthophénanthrolines dans l'eau (pH5, μ = 0,176 M) et variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron.

Bibliographie du chapitre V

1. W.L. REYNOLDS, R.W. LUMRY
Mecanisms of electron transfer . The Ronald Press Company - New-York 1966

2. C. AMATORE
dans "La bioconversion de l'énergie solaire" de C. GAVACH
Ed. : Masson, Paris 1981, Chap.13, p.137

3.a. R.A. MARCUS, Annu. Rev. Phys. Chem. 15 (1964) 155
b. R.A. MARCUS, J. Chem. Phys. 43 (1965) 679
c. R.A. MARCUS, Electrochim. Acta 13 (1968) 995

4. N.S. HUSH
Trans. Far. Soc. 57 (1961) 155

5.a. D. REHM, A. WELLER
Isr. J. Chem. 8 (1970) 259
b. D. REHM, A. WELLER, Ber. Besunges Phys. Chem. 73 (1969) 834

6. S. EFRIMA, M. BIXON
Chem. Phys. Lett. 25 (1974) 34

7. P. SIDERS, R.A. MARCUS
JACS 103 (1981) 741 ; JACS 103 (1981) 748

8. E. BUHKS, M. BIXON, J. JORTNER, G. NAVON
J. Phys. Chem. 85 (1981) 3759

9. F. SCANDOLA, V. BALZANI
JACS 101 (1979) 6140

10. F. SCANDOLA, V. BALZANI, G.B. SHUSTER
JACS 103 (1981) 2519

11. N. AGMON, R.D. LEVINE
Chem. Phys. Lett. 52 (1977) 197

12. C.R. BOCK, J.A. CONNOR, A.R. GUTIERREZ, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, B.P. SULLIVAN, J.K. NAGLE
JACS 101 (1979) 4815

13. E. AMOUYAL, B. ZIDLER, P. KELLER and A. MORADPOUR
Chem. Phys. Lett. 74 (1980) 314

14. E. AMOUYAL and B. ZIDLER
Isr. J. of. Chem. 22 (1982) 117

CHAPITRE VI

Etude des vitesses de production d'hydrogène en fonction du potentiel redox du relais d'électron

A. Introduction

Nous nous sommes intéressés aux chapitres III, IV et V à l'étude de la réaction primaire entre l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ et les différents intercepteurs ainsi qu'à la réaction de retour. Cette étude nous a permis de conclure que : (i) le mécanisme de désactivation est un transfert d'électron de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers l'intercepteur (ii) la vitesse de cette réaction (k_q) augmente avec le potentiel redox de l'intercepteur, et nous avons établi une corrélation entre les constantes de vitesse k_q et la variation d'enthalpie libre ΔG_{23} (iii) la réaction de retour (k_b) semble être contrôlée par la diffusion pour des potentiels redox compris entre - 0,33 V et - 0,65 V.

Nous allons examiner dans ce chapitre, l'effet du potentiel redox $E_{1/2}$ des relais d'électron sur la réaction globale de dégagement d'hydrogène lors d'irradiations continues des solutions comprenant les quatre composants (colorant, relais d'électrons, donneur d'électrons, catalyseur). Nous tenterons ensuite d'établir un lien entre le potentiel redox et la vitesse de dégagement d'hydrogène.

B. Résultats expérimentaux concernant la production d'hydrogène en fonction de différents relais d'électrons [x].

Dans toute cette étude le pH et la force ionique μ sont fixés au moyen d'un tampon acide acétique/acétate et sont égaux respectivement à 5 et 0,176 $mole.l^{-1}$.

x Ce travail a été réalisé avec P. Keller et A. Moradpour, Laboratoire de Synthèse Asymétrique - Orsay.

Tableau VI.1 : Effet de la concentration en platine colloidal sur la production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}/V^{2+}$/EDTA/Ptcolloidal a) pour les viologènes 1,2,3,12,14,15,17 et 19

Notation	n°	Quantité de Pt colloidal (en µ moles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en m moles)	Turnover b) du viologène
$SPQR_2^{2+}$	3	0,2	1,4	0,4	27
		0,6	1,8	0,4	27
		1	1,3	0,28	18
		1,4	1	0,18	12
$SPQR_1^{2+}$	2	0,2	3,2	0,91	61
		0,6	3	1,08	72
		1	2,1	0,34	22
MV^{2+}	1	0,5	4,3	1,14	75
		0,7	4,2	1,25	85
		1	4,4	1,65	110
		1,4	2,9	0,55	37
		2	2,2	0,21	14
5,5'-SPQ_2^{2+}	17	0,1	2,3	0,21	14
		0,2	4	0,55	37
		0,4	3,4	0,48	32
		0,8	1,9	0,13	9
6,6'-SPQ_2^{2+}	19	0,6	2,2	0,2	13
		1	2,9	0,42	28
		1,4	1,8	0,18	12
4,4'-SPQ_2^{2+}	14	0,2	4,8	1,33	89
		0,4	4,7	1,42	95
		0,6	4,6	1,32	88
		1	3,7	0,65	43
SPQ_3^{2+}	12	0,2	1,9	0,19	12
		0,4	1,9	0,31	21
		0,6	1,2	0,16	11
		0,8	1,1	0,15	10
4,4'-SPQ_3^{2+}	15	0,6	0,85	0,52	34
		1	0,8	0,58	38
		2	0,5	0,48	32
		4	0,25	0,23	15

a) concentrations pour 30 ml de tampon pH5 : $Ru(bipy)_3^{2+} = 6.10^{-6}$ mole ; $V^{2+} = 1,5.10^{-5}$ mole ; EDTA = 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation. b) Rapport du rendement en hydrogène en moles à la quantité de relais initialement présente en moles.

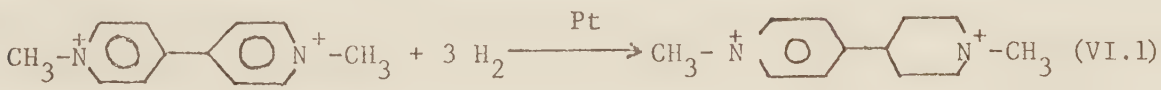
1. Série des viologènes

La mesure des vitesses de dégagement d'hydrogène et des quantités d'hydrogène produites par irradiation des systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}/V^{2+}$/EDTA/ Pt colloidal a été réalisée suivant la procèdure décrite au §.II.D. des techniques expérimentales.

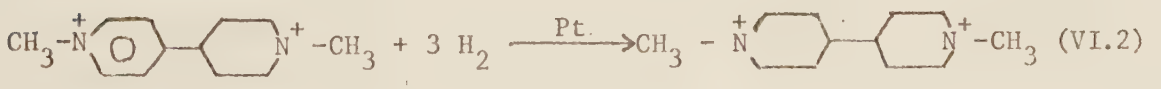
Une étude en fonction du pH pour chaque relais d'électron[1] a montré que : (i) il existe, tant pour la vitesse de dégagement d'hydrogène que pour la quantité totale d'hydrogène produite, un pH optimum de fonctionnement situé à pH5 pour la plupart des viologènes, sauf pour le $SPQR_2^{2+}$ pour lequel le pH optimum est 4 (ii) l'utilisation de relais plus réducteurs que le méthyl viologène augmente la gamme des pH utilisables (pH9 pour le 4,4'-SPQ_3^{2+}) (iii) la production d'hydrogène s'arrête quand la totalité du relais d'électron est consommée.

La vitesse de disparition du relais, ainsi que la vitesse de production d'hydrogène, dépendent de la concentration en catalyseur. Par conséquent, si l'on veut comparer l'efficacité de ces relais il faut prendre en considération la vitesse et le rendement optimisés, c'est-à-dire la vitesse et le rendement maximum de production d'hydrogène obtenus en faisant varier la concentration du catalyseur, les concentrations des autres produits restant constantes.

Le tableau [VI.1] présente les résultats obtenus, pour différents viologènes en fonction de la concentration de platine colloidal présent dans la solution irradiée. Pour chacun des composés la vitesse de dégagement d'hydrogène ainsi que le volume d'hydrogène produit présentent un maximum puis décroissent pour des concentrations de platine plus élevées. Dans l'étude du système modèle $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloidal, Keller et coll.[2] ont montré que le méthyl viologène disparaissait au cours de la réaction parasite conduisant, comme nous l'avons vu, à l'arrêt du dégagement d'hydrogène par manque de relais alors que l'EDTA n'est pas entièrement consommé. Ceci est dû à la réaction irréversible d'hydrogénation du méthyl viologène catalysée par le platine colloidal [1][2][3]



(VI.1)



(VI.2)

Composé	n°	$E_{1/2}$ (V/ENH)	Vitesse de formation d'H_2 $v(H_2)$ ($ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé $V(H_2)$ (m moles)
$SPQR_2^{2+}$	3	- 0,33	1.8	0,4
$SPQR_1^{2+}$	2	- 0,40	3	1,08
MV^{2+}	1	- 0,44	4.4	1,65
5,5'-SPQ_2^{2+}	17	- 0,48	4	0,55
6,6'-SPQ_2^{2+}	19	- 0,48	2,9	0,42
4,4'-SPQ_2^{2+}	14	- 0,49	4,7	1,42
SPQ_3^{2+}	12	- 0,55	1.9	0,31
4,4'-SPQ_3^{2+}	15	- 0,70	0.8	0,58

Tableau VI.2 : vitesses et rendements de production d'hydrogène en fonction du potentiel redox du relais d'électron, pour la série des viologènes.

Composé	n°	$E_{1/2}$ (V/ENH)	Vitesse de formation d'H_2 $v(H_2)$ ($ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé $V(H_2)$ (m moles)
OP_3^{2+}	23	- 0,13	0,3	0,033
OP_2^{2+}	22	- 0,25	0,2	0,036
4,7-dpOP_3^{2+}	26	- 0,31	0,5	0,285
4,7-dmOP_3^{2+}	25	- 0,40	1,2	0,860
OP_4^{2+}	24	- 0,45	0,3	0,093
OP_0^{2+}	21	- 0,51	0,2	0,030

Tableau VI.3 : vitesses et rendements de production d'hydrogène en fonction du potentiel redox du relais d'électron pour la série des phénanthrolines.

Pour tous les viologènes étudiés (tableau VI-I), nous observons, comme pour le méthyl viologène, la même chute de production d'hydrogène avec l'augmentation de la concentration de platine, due à la réaction d'hydrogénation du relais d'électron catalysée par le platine. Le tableau (VI.2) donne les valeurs optimisées des vitesses de production et des volumes d'hydrogène formés. Ces valeurs varient en fonction de la structure et du potentiel redox du relais. La vitesse de production d'hydrogène la plus élevée est obtenue avec le composé 14 ($E_{1/2}$ = - 0,49 V) alors que le volume total d'hydrogène formé le plus important est obtenu avec le méthyl viologène ($E_{1/2}$ = - 0,44 V). Notons cependant que les viologènes 14, 17 et 19 qui ont le même potentiel redox mais une structure légèrement différente conduisent à des vitesses et des rendements différents. Ce résultat est probablement lié à l'importance relative des réactions parasites qui limitent la production d'hydrogène, en particulier la réaction d'hydrogénation.

Cette réaction peut être évitée par l'usage de catalyseurs plus spécifiques tels que l'oxyde de ruthénium RuO_2 [4][5] par exemple. Néanmoins, ces catalyseurs de production d'hydrogène sont moins actifs que le platine à pH5. Nous avons donc été amenés à rechercher des relais d'électrons autres que les viologènes susceptibles de mieux résister à cette réaction nuisible, en particulier des orthophénanthrolines dont la structure rend à priori cette hydrogénation moins favorable que pour les viologènes.

2. Série des phénanthrolinium

Nous avons déterminé dans les mêmes conditions que pour les viologènes, les vitesses de dégagement et les volumes d'hydrogène pour le système $Ru(bipy)_3^{2+}/OP^{2+}/EDTA/Pt_{coll}$. Les résultats sont donnés dans le tableau (VI.3). Le composé qui donne les meilleurs résultats est le 4,7-dm OP_3^{2+} (25) ($E_{1/2}$ = - 0,40 V). Les vitesses et les quantités d'hydrogène produit sont nettement plus faibles que dans le cas des viologènes (voir tableaux VI.2 et VI.3) alors que l'on pouvait espérer que la structure phénanthroline serait moins favorable que celle des viologènes à la réaction d'hydrogénation. Ces faibles valeurs peuvent être imputées à la plus grande instabilité des phénanthrolines. Nous avons en effet observé lors de l'étude des radicaux cations que certaines orthophénanthro-

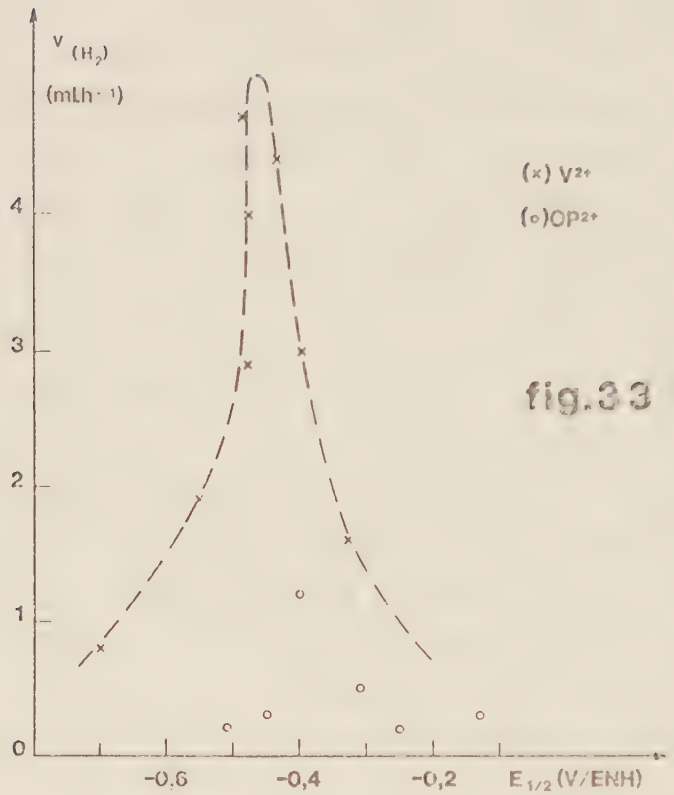


fig.33

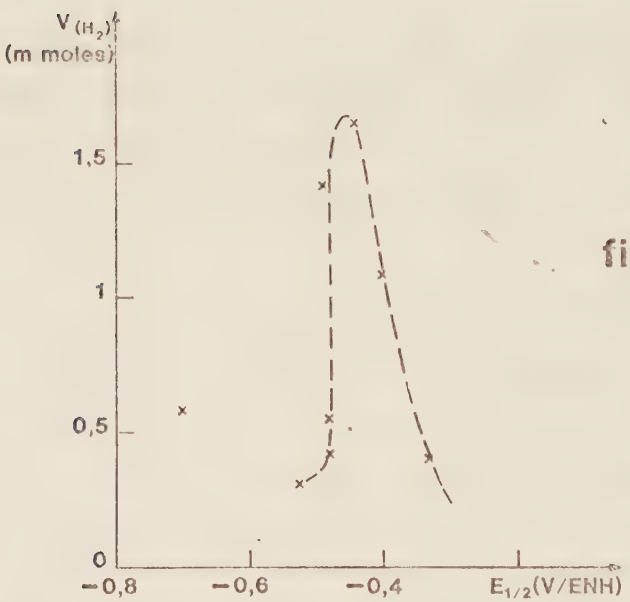


fig.34

Figure 33 : Représentation en fonction de $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ des vitesses de dégagement d'hydrogène pour les viologènes (1,2,3,12,17,19) et les phénanthrolines (21 à 26), voir tableau VI.2 pour les conditions expérimentales.

Figure 34 : Représentation des volumes d'hydrogène obtenus avec les viologènes (1,2,3,12,17,19)en fonction du potentiel redox $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ du relais d'électron.

lines se dégradaient rapidement (chap. III) La même observation a été faite lors de la détermination des potentiels redox. Ajoutons que, tant pour les phénanthrolines que pour les viologènes, peut intervenir comme autre réaction de dégradation, la réaction de dimérisation du radical $OP^{+\cdot}$. Pour toutes ces raisons, les résultats obtenus avec les OP^{2+} paraissent peu convaincants.

3. Corrélation expérimentale entre le potentiel redox du relais d'électrons et la vitesse de production d'hydrogène

Sur les figures 33 et 34 nous avons porté respectivement les vitesses et les rendements de formation d'hydrogène en fonction du potentiel redox du relais d'électrons pour les résultats optimisés dans le cas des deux familles de viologènes et de phénanthrolines. Il ressort de cet ensemble de résultats que :

(i) les vitesses de dégagement d'hydrogène et les volumes d'hydrogène formé sont, comme nous venons de le voir, nettement plus faibles pour les phénanthrolines que pour les viologènes.

(ii) pour les viologènes, la courbe passant par les points de coordonnées ($E_{1/2}$, v_{H_2}) présente un maximum très marqué au voisinage de $E_{1/2} = - 0,46$ V, les relais d'électron les plus efficaces étant les composés 14 et 1 (MV^{2+}). Les orthophénanthrolines semblent se comporter de la même façon, bien que les résultats obtenus pour cette famille nous paraissent peu significatifs.

L'existence d'un maximum de vitesse de dégagement d'hydrogène v_{H_2} (9) en fonction du potentiel redox $E_{1/2}$ peut s'interpréter par la conjonction de deux effets opposés sur les cinétiques des réactions de transfert d'électron (réaction VI.5) et de réduction de l'eau (réaction VI.8). En effet :

(i) la décroissance de cette courbe pour des $E_{1/2}$ plus grands en valeur absolue est liée à l'abaissement des valeurs des constantes de désactivation k_q (étudié aux chapitres IV et V).

(ii) dans la région des $E_{1/2}$ faibles en valeur absolue, la réaction de réduction de l'eau est thermodynamiquement défavorisée (voir figure 21).

Chacun de ces effets ne prenant d'importance que pour les valeurs faibles et grandes en valeur absolue, il n'est pas surprenant d'obtenir une courbe à optimum. Il était intéressant de chercher à confirmer ce résultat à partir d'un modèle cinétique simplifié des différentes réactions.

C. Etude cinétique du dégagement d'hydrogène

Comme nous allons le voir, ce modèle qui comporte de nombreuses hypothèses et approximations, ne peut constituer qu'une approche élémentaire des nombreux phénomènes intervenant lors de l'irradiation des solutions à 4 composants. Nous nous limitons d'autre part à son application aux viologènes.

Dans toute cette étude, nous considérons qu'interviennent seulement les réactions suivantes :

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu(Ia)} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (VI.3)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} \xrightarrow{k_o} Ru(bipy)_3^{2+} \qquad (VI.4)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + V^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + V^{+\cdot} \qquad (VI.5)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + V^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + V^{2+} \qquad (VI.6)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA_{ox}^{+} \qquad (VI.7)$$

$$V^{+\cdot} + H_2O \xrightarrow{Pt} V^{2+} + \frac{1}{2} H_2 + OH^- \qquad (VI.8)$$

Malgré leur importance nous négligeons les réactions d'hydrogénation des viologènes dont les mécanismes et la cinétique ne sont pas parfaitement connus, ainsi que les réactions de dégradations de l'EDTA.

1. Etude de la réaction catalytique

Les colloïdes métalliques agissant dans des réactions catalytiques sont souvent assimilés à des électrodes dispersées ou microélectrodes auxquelles peuvent s'appliquer les lois générales de l'électrochimie, à

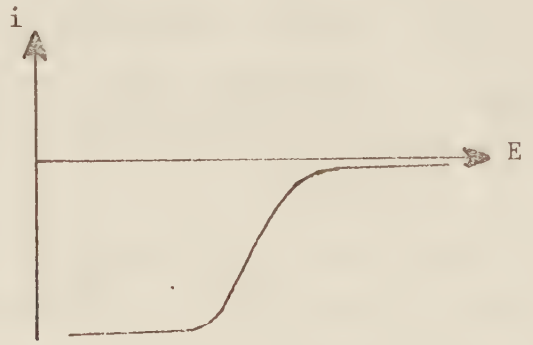
condition d'être bien conscient de la différence existant entre une réaction catalytique et une électrolyse classique. Dans une pile électrochimique classique les deux électrodes sont distinctes et reliées par un circuit extérieur dans lequel peut circuler le courant, chaque couple redox réagissant à l'une des deux électrodes. Dans le cas des micro-électrodes, chaque grain joue simultanément le rôle des deux électrodes précédentes et du circuit extérieur, les deux couples redox réagissant à sa surface.

Une théorie a été développée par Spiro dans le cas de deux réactions redox irréversibles [6]. Un modèle plus général, décrit par Miller et coll.[7][8], a été appliqué par ces auteurs à l'étude du système modèle $Ru(bipy)_3^{2+}$ / MV^{2+}/EDTA/Pt. Nous exposons maintenant brièvement ce modèle.

a) Modèle théorique de Miller, Mc Lendon, Bard et Ferguson[7]

Lorsqu'on étudie la réaction de réduction (ou d'oxydation) d'un composé appartenant à un couple redox, par exemple $V^{2+}/V^{+\cdot}$ ici, au contact d'une électrode, on obtient pour chaque potentiel E auquel est portée l'électrode, une intensité de courant i fonction des concentrations de $V^{+\cdot}$ et V^{2+}, de la surface d'électrode, des vitesses de diffusion des ions...

L'ensemble des points de coordonnées (E,i) décrit ce qu'on appelle une courbe intensité-potentiel, le potentiel E étant ici imposé par un générateur de tension.



Les microélectrodes colloïdales fonctionnent de la même façon mais leur potentiel E est fixé par les conditions expérimentales. Envisageons l'équilibre suivant entre un oxydant O et un réducteur R :

$$n_2 O + n_1 R \underset{}{\overset{cat}{\rightleftharpoons}} n_2 P + n_1 Q \qquad (VI.9)$$

n_2 et n_1 sont les nombres d'électrons échangés au cours des deux demi-réactions composant cet équilibre :

$$O + n_1 e^- \longrightarrow P \qquad (VI.10)$$

$$R \longrightarrow Q + n_2 e^- \qquad (VI.11)$$

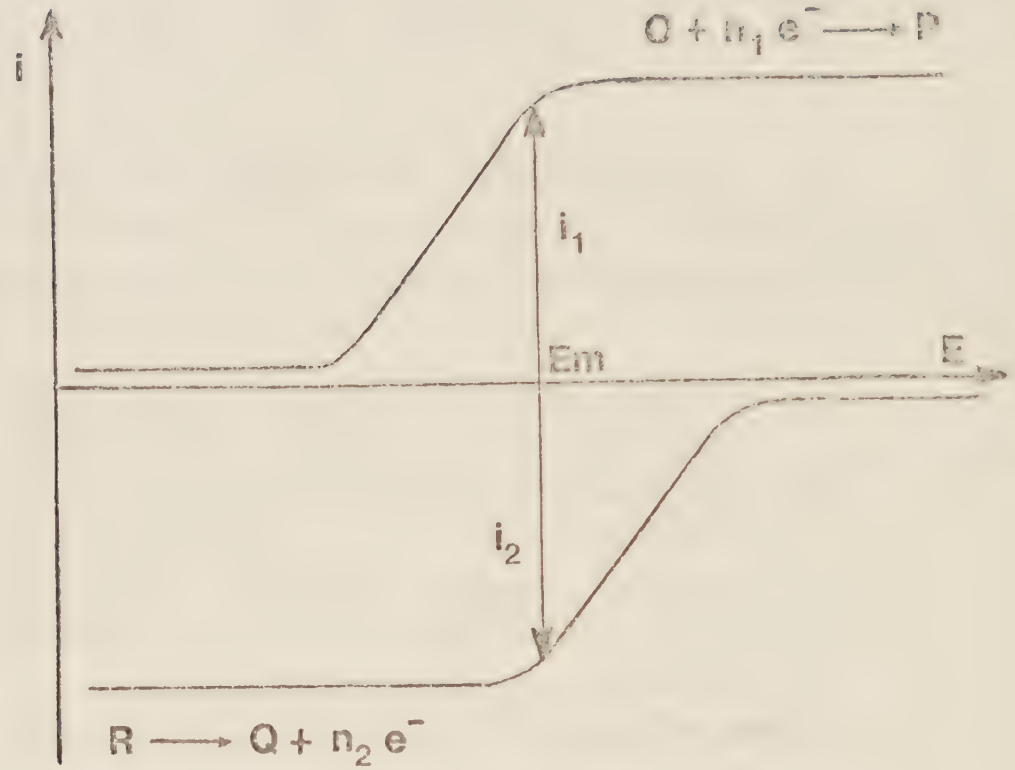


Figure 35 : Courbes intensité-potentiel pour deux couples redox participant à une réaction anodique ($O + n_1 e^- \longrightarrow P$) et une réaction cathodique ($R \longrightarrow Q + n_2 e^-$).

Les deux courbes intensité-potentiel étant tracées pour chaque couple redox (voir figure 35), le potentiel du grain va adopter automatiquement la valeur E_m pour laquelle les courants sont $i_1 = - i_2 = i_m$ correspondant à une vitesse de réaction v_m. On admet, en effet, qu'à l'état stationnaire, le courant i_1 correspondant au couple (O,P) est égal en valeur absolue au courant i_2 dû au couple (R,Q). Les vitesses partielles de réaction v_1 et v_2 (pour chaque couple) s'expriment en nombre de moles formées par unité de temps et par unité de surface de catalyseur :

$$v_m = \frac{i_m}{n_1 n_2 FA} = \frac{i_1}{n_1 FA} = - \frac{i_2}{n_2 FA} \qquad (VI.12)$$

avec F = 96500 C et A étant la surface du catalyseur.

Ces vitesses sont données par les expressions suivantes [7] :

$$v_1 = \frac{i_1}{n_1 FA} = \frac{[O]\exp(-\alpha_1 x_1) - [P]\exp\{(1-\alpha_1)\,x_1\}}{\frac{1}{k_1^\circ} + \frac{\exp(-\alpha_1 x_1)}{m_O} + \frac{\exp(1-\alpha_1)x_1}{m_P}} \qquad (VI.13)$$

$$v_2 = \frac{i_2}{n_2 FA} = \frac{[Q]\exp(-\alpha_2 x_2) - [R]\exp\{(1-\alpha_2)\,x_2\}}{\frac{1}{k_2^\circ} + \frac{\exp(-\alpha_2 x_2)}{m_Q} + \frac{\exp\{(1-\alpha_2)\,x_2\}}{m_R}} \qquad (VI.14)$$

avec : $x_i = z_i\, f\, (E-E_i^\circ)$

z_i : nombre d'électrons échangés pour l'étape déterminante de la vitesse (principe de l'étape la plus lente)

$f = \frac{F}{RT} = 38{,}96\ V^{-1}$

k_i° : constantes de vitesse standard de transfert hétérogène d'électron

α_i : coefficients de transfert

$[J]$: concentration de l'espèce J en solution

m_J : coefficient de transfert de masse de l'espèce J

b) Application à la réduction de l'ion hydronium par le méthyl viologène

Soit la réaction de production d'hydrogène à la surface d'une "microélectrode" :

$$H^+ + V^{+\cdot} \underset{}{\overset{cat}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{2}\overrightarrow{H_2} + V^{2+} \qquad (VI.15)$$

La demi-réaction de réduction s'écrit :

$$H^+ + e^- \underset{cat}{\rightleftharpoons} \frac{1}{2}\overrightarrow{H_2} \qquad (VI.16)$$

Nous avons retenu pour le calcul la même expression que Miller et coll. [7] qui suppose que l'étape de décharge du proton détermine la vitesse, soit avec $\alpha_1 z_1 = 0{,}5$ et $E_1^\circ = 0$:

$$v_1 = \frac{i_1}{FA} = k_1^\circ \left[H^+\right] \exp(-0{,}5\ f\ E) \qquad (VI.17)$$

La demi-réaction d'oxydation est la suivante :

$$V^{2+} + e^- \underset{\leftarrow}{\overset{cat}{\rightarrow}} V^{+\cdot} \qquad (VI.18)$$

Dans ce cas nous avons conservé l'expression générale [VI.14]. Nous avons également utilisé les valeurs de Miller et coll.[7], $m_Q = m_R = 10^{-3}$ cm s^{-1}, $z_2 = n_2 = 1$ et $k_1^\circ = 3{,}8.10^{-4}$ cm s^{-1}.

Les relations précédentes [VI.12], [VI.14] et [VI.17] rendent théoriquement possible le calcul de la vitesse de production d'hydrogène v_{H_2} pour un viologène donné, si l'on connait les concentrations d'ions $V^{+\cdot}$ et V^{2+} en solution, k_2° et α_2, ainsi que la surface active de catalyseur. k_2° et α_2 sont des paramètres pour lesquels diverses valeurs ont été testées. L'aire spécifique du catalyseur, a, est difficile à déterminer expérimentalement, les grains n'ayant pas une forme bien définie. Si on assimile les grains à des sphères de rayon r, un calcul simple permet de trouver les résultats suivants : pour r = 50 Å, a = 0,5 m^2 µ $mole^{-1}$; pour r = 100 Å, a = 0,005 m^2 µmole^{-1}. Nous avons retenu une valeur intermédiaire, a = 0,05 m^2 µ $mole^{-1}$, qui conduit à des valeurs de vitesses de dégagement d'hydrogène calculées du même ordre de grandeur que les vitesses obtenues expérimentalement.

Les paramètres ci-dessus étant supposés déterminés, les seules vraies variables demeurent les concentrations en viologène et en radicaux cations. Le problème se simplifie si on admet que toutes les molécules de relais sont sous forme de $V^{+\cdot}$ ou V^{2+}. Si c_o est la concentration initiale en viologène, alors les concentrations en $V^{+\cdot}$ et V^{2+} à l'état stationnaire sont respectivement c et c_o-c. L'expression [VI.14] devient :

$$v_2 = \frac{i_2}{FA} = \frac{(c_o - c)\exp(-\alpha_2 x_2) - c\exp(1-\alpha_2)x_2}{\frac{1}{k_2^\circ} + \left\{\exp(-\alpha_2 x_2) + \exp(1-\alpha_2)x_2\right\}\frac{1}{m}} \qquad (VI.19)$$

L'ensemble des trois relations [VI.12] [VI.17] et [VI.19] est tel que la connaissance de l'une des deux variables, $v_m = v_{H_2} = \frac{i}{FA}m$ et $c = [V^{+\cdot}]$, permet le calcul de l'autre variable. Ainsi la connaissance de c permet de calculer v_{H_2} en utilisant les 3 relations, et inversement la connaissance de v_{H_2} permet de calculer c par les relations [VI.17] et [VI.19].

Nous allons montrer qu'une autre relation entre ces variables peut être déduite de l'examen du schéma cinétique des réactions intervenant lors de l'excitation continue des molécules de colorant dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/V^{2+}/EDTA/Pt$.

2. Relation entre la vitesse de dégagement d'hydrogène et la concentration en radicaux cations $V^{+\cdot}$.

Considérons le mécanisme réactionnel (réactions [VI.3] à [VI.8] et appliquons l'hypothèse de l'état stationnaire aux concentrations en $Ru(bipy)_3^{2+*}$, $Ru(bipy)_3^{3+}$ et $V^{+\cdot}$:

$$-\frac{d\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]}{dt} = k_q\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]\left[V^{2+}\right] + k_o\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right] + I_a = 0 \qquad (VI.20)$$

$$-\frac{d\left[Ru(bipy)_3^{3+}\right]}{dt} = k_{ox}\left[Ru(bipy)_3^{3+}\right]\left[EDTA\right] + k_b\left[Ru(bipy)_3^{3+}\right]\left[V^{+\cdot}\right] - k_q\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]\left[V^{2+}\right] = 0 \qquad (VI.21)$$

$$-\frac{d\left[V^{+\cdot}\right]}{dt} = k_q\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right]\left[V^{2+}\right] - k_b\left[Ru(bipy)_3^{3+}\right]\left[V^{+\cdot}\right] - v_{H_2} = 0 \qquad (VI.22)$$

Posons : $c = \left[V^{+\cdot}\right]$; $c_o - c = \left[V^{2+}\right]$, $z = \left[Ru(bipy)_3^{3+}\right]$; $u = \left[Ru(bipy)_3^{2+}\right]$

et soit c'_o la concentration totale de molécules de colorant :

$\left[Ru(bipy)_3^{2+*}\right] = c'_o - (z + u) \simeq c'_o - u$ car l'estimation de z à partir des résultats expérimentaux montre que sa valeur est très faible.

Ecrivons [VI.20] et [VI.22] avec les précédentes notations :

$$\begin{cases} k_q(c'_o-u)\ (c_o-c) + k_o\ (c'_o-u) - I_a = 0 & (VI.23) \\ k_b\ c\ z - k_q\ (c'_o-u)\ (c_o-c) + v_{H_2} = 0 & (VI.24) \end{cases}$$

De la relation [VI.23] on tire :

$$(c'_o-u) = \frac{I_a}{k_o + k_q(c_o-c)} \qquad (VI.25)$$

La comparaison de [VI.21] et [VI.22] nous donne :

Composé	n°	$E_{1/2}$ (V/ENH)	Concentration de catalyseur Pt_{coll} (μmole l^{-1})	Surface de catalyseur A (m^2)	Vitesse de formation de H_2 $v'(H_2) = \frac{i}{FA}$ ($\times 10^7$ mole $s^{-1}m^{-2}$)
$SPQR_2^{2+}$	3	- 0,33	20	1	7,4
$SPQR_1^{2+}$	2	- 0,40	20	1	12,4
MV^{2+}	1	- 0,44	16,7	0,84	21,7
5,5'-SPQ_2^{2+}	17	- 0,48	6,7	0,34	48,5
6,6'-SPQ_2^{2+}	19	- 0,48	33,3	1,66	7,23
4,4'-SPQ_2^{2+}	14	- 0,49	13,3	0,67	29
SPQ_3^{2+}	12	- 0,55	13,3	0,67	11,6
4,4'-SPQ_3^{2+}	15	- 0,70	33,3	1,66	2

Tableau VI.4 : vitesses de formation d'hydrogène par unité de surface de catalyseur pour une surface spécifique : a = 0,05 m^2 μmole^{-1}

$$z = \frac{v_{H_2}}{k_{ox}[EDTA]} \qquad (VI.26)$$

que l'on porte dans [VI.24]:

$$k_b \frac{C\, v_{H_2}}{k_{ox}\, EDTA} - \frac{k_q (c_o - c) I_a}{k_o + k_q (c_o - c)} + v_{H_2} = 0 \qquad (VI.27)$$

L'ensemble de cette relation [VI.27] entre c et v_{H_2}, et des relations [VI.12], [VI.17] et [VI.19] est équivalent à un système de deux équations à deux inconnues, ce qui rend théoriquement possible le calcul de v_{H_2} pour une famille de paramètres (k_2°, α_2, I_a ...) fixés. Nous avons résolu numériquement ce système d'équations (voir appendice 5).

3. Discussion

Les dégagements d'hydrogène sont en premières approximations interprétés par le mécanisme global exposé au paragraphe VI.C.1 (réactions VI.3. à VI.8) et pour lequel l'EDTA est le seul produit disparaissant en cours de réaction. Des études variées[1][2][3] portant sur l'action des autres composants et leur évolution au fil de la réaction mettent à jour l'existence de réactions secondaires, en particulier la réaction d'hydrogénation du relais d'électron dont l'effet est important et généralement nuisible.

Le manque d'information sur les processus et les cinétiques de ces réactions secondaires rend difficile l'établissement d'un schéma cinétique détaillé. L'utilisation d'un schéma simplifié (réactions VI.3 à VI.8) et d'un modèle théorique[6][7][8] assimilant les particules de catalyseur à des microélectrodes en solution, fait apparaitre l'influence du potentiel redox de l'intercepteur sur la vitesse du dégagement d'hydrogène en irradiation continue.

Pour estimer la validité du modèle exposé, il est nécessaire de rapporter les résultats expérimentaux concernant les vitesses de dégagement d'hydrogène v_{H_2} à l'unité de volume et l'unité de surface de catalyseur. Le tableau VI.4 donne pour chaque viologène la concentration de platine utilisée, la surface correspondante pour une surface spécifique a de 0,05 $m^2\ \mu mole^{-1}$, la vitesse de dégagement d'hydrogène par unité de volume et par unité de surface de catalyseur que nous noterons v'_{H_2}.

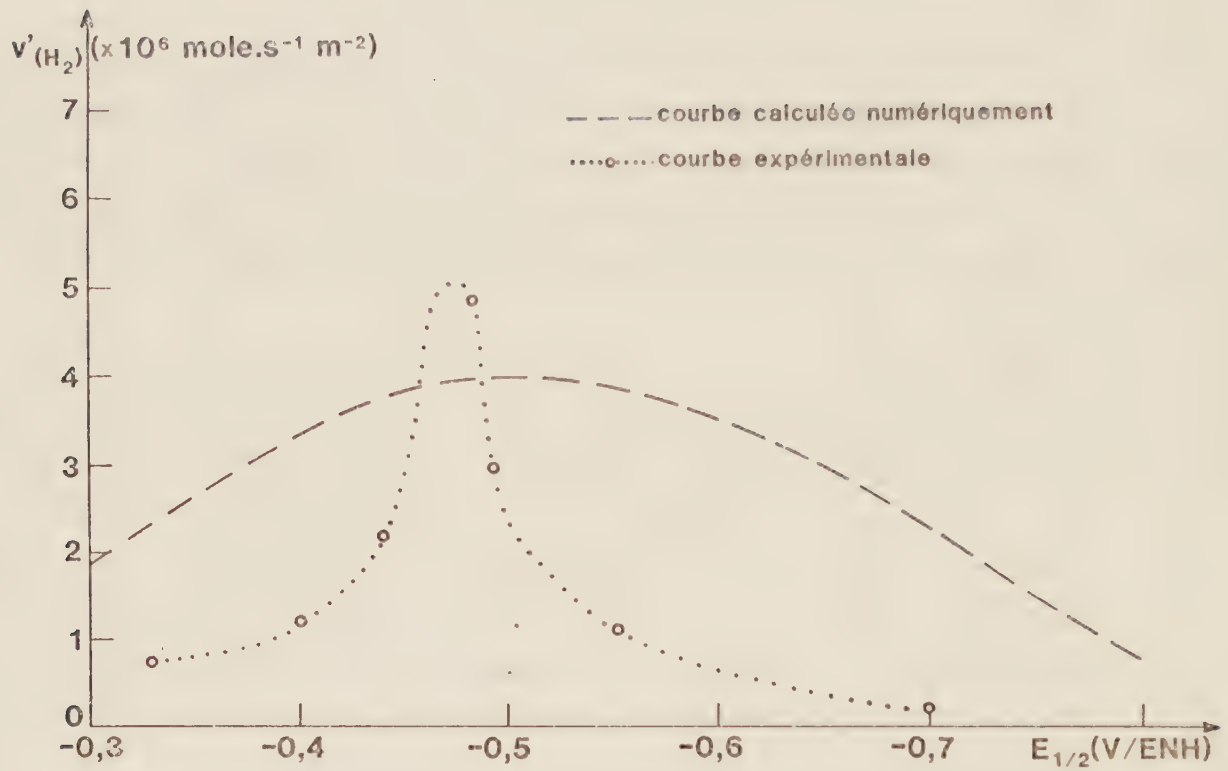


Figure 36 : Vitesses de dégagement d'hydrogène par unité de surface de catalyseur v'_{H_2} (voir tableau VI.4) en fonction du potentiel redox du relais d'électron utilisé $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ pour les viologènes (1,2,3,12,14,15,17)

La figure 36 présente un exemple de courbe obtenue, à partir du modèle théorique, pour une famille de paramètres ($c_o = 5.10^{-4}$ mole l^{-1} ; $k_1^\circ = 3{,}8.10^{-4}$ cm s^{-1} ; $k_2^\circ = 10^{-4}$ cm s^{-1} ; $I_a = 10^{-4}$ mole $l^{-1}s^{-1}$; $k_b = 3.10^9$ $mole^{-1}s^{-1}$; $k_{ox} = 1{,}1.10^8$ $mole^{-1}s^{-1}$), ainsi que la courbe des résultats expérimentaux tableau VI.4). Cette dernière présente un maximum net pour $E_{1/2}$ = - 0,48 V, potentiel redox du composé 5,5'-SPQ_2^{2+} (17) On constate donc, en comparant cette courbe et celle de la figure VI.1, un décalage du maximum, le composé 17 donnant un meilleur résultat, par unité de surface du catalyseur, que le méthyl viologène (1) et le 4,4'-SPQ_2^{2+} (14). La courbe calculée par résolution numérique (voir app.5) du système d'équations exposé plus haut présente un maximum pour un potentiel redox sensiblement le même ($E_{1/2} \simeq$-0,50 V), mais ce maximum est peu prononcé [x].

D. Conclusion

Les nombreuses hypothèses et la simplicité du modèle utilisé n'ont pas permis de retrouver une courbe identique à la courbe expérimentale, c'est-à-dire présentant un pic très marqué pour une valeur du potentiel redox. Néanmoins les courbes calculées sont des courbes qui présentent le même optimum. Le modèle confirme donc l'influence de deux effets opposés sur les cinétiques des réactions de transfert d'électron et de réduction de l'eau : (i) la réaction de désactivation (k_q) du $Ru(bipy)_3^{2+x}$ par les relais dont l'efficacité diminue dans la région des $E_{1/2}$ les plus faibles (ii) la réduction de l'eau thermodynamiquement défavorisée dans la région des $E_{1/2}$ les plus grands.

x L'existence de ce maximum de la vitesse de dégagement d'hydrogène pour un potentiel voisin de - 0,5 V (E. Amouyal et B. Zidler, Isr. J. Chem. 22 (1982) 117) a été récemment confirmé par W.H.F. Sasse et coll. (Aust. J. Chem. 35 (1982) 1341) en utilisant une série de sels de bipyridinium différente de la nôtre.

Le potentiel redox des relais les plus efficaces est de l'ordre de - 0,45 V, tant pour les vitesses de dégagement d'hydrogène que pour les volumes d'hydrogène formé (voir fig.33 et 34). Les vitesses de production d'hydrogène v_{H_2} les plus importantes sont atteintes avec les relais 1 (MV^{2+}) et 14 (4,4'-SPQ_2^{2+}). Si on rapporte ces vitesses à l'unité de volume de platine colloidal utilisé (v'_{H_2}), le meilleur relais devient le composé 17 (5,5'-SPQ_2^{2+}).

En conclusion, nos résultats nous ont permis d'établir une corrélation entre les vitesses de formation d'hydrogène et les potentiels redox des relais d'électrons. Mais avant de conclure définitivement à l'existence d'une telle corrélation, il faudrait affiner le modèle en tenant compte de la contribution relative de diverses réactions gênantes, en particulier de la réaction d'hydrogénation du relais d'électron.

Bibliographie du Chapitre VI

1. P. KELLER, Thèse d'Etat, Université Paris XI, 1981

2. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H.B. KAGAN
Nouv. J. Chimie 4 (1980) 377

3. O. JOHANSEN, A. LAUNIKONIS, J.W. LODER, A.W.H. MAU, W.H.F. SASSE, J.D. SWIFT, D. WELLS
Australian J. Chem. 34 (1981) 981

4. E. AMOUYAL, P. KELLER, A. MORADPOUR
JCS. Chem. Comm. (1980) 1019

5. P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL
JCS Far. I (1982) à paraitre

6. M. SPIRO
J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 75 (1979) 1507

7. D.S. MILLER, A.J. BARD, G. MAC LENDON, J. FERGUSON
JACS 103 (1981) 5336

8. D.S. MILLER, G. MAC LENDON
JACS 103 (1981) 6791

9. E. AMOUYAL et B. ZIDLER
Isr. J. Chem. 22 (1982) 117

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'un des premiers systèmes modèles de dissociation photosensibilisée de l'eau en hydrogène par le rayonnement visible. Ce système comprend 4 composants : (i) un photosensibilisateur, le $Ru(bipy)_3^{2+}$; (ii) un relais d'électron, le méthyl viologène MV^{2+} ; (iii) un donneur d'électron, l'EDTA ; (iiii) un catalyseur, le platine colloidal.

Dans ce système, le relais d'électrons $R^{2+\cdot}$ joue un rôle important. Il intervient en effet dans les réactions suivantes :

i) la réaction primaire de transfert d'électron à partir de l'état excité du colorant (constante de vitesse k_q) :

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + R^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + R^{+\cdot} \qquad (1)$$

ii) la réaction de retour (constante de vitesse k_b)

$$Ru(bipy)_3^{3+} + R^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + R^{2+} \qquad (2)$$

iii) la réaction de réduction catalytique de l'eau fournissant l'hydrogène :

$$R^{+\cdot} + H^+ \xrightarrow{Pt_{coll}} R^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (3)$$

(iiii) la réaction parasite d'hydrogénation du relais conduisant à l'arrêt de production d'hydrogène.

Notre travail a par conséquent consisté à examiner l'effet du potentiel redox du relais d'électron R^{2+}, $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$, sur les réactions primaires de transfert d'électron (1) et (2) et sur la réaction globale de dégagement d'hydrogène (3). Dans ce but, nous avons utilisé comme relais d'électron des composés appartenant à deux familles distinctes : les sels de 2,2' et 4,4'-bipyridinium (viologène) et les sels d'orthophénanthrolines à priori moins sensibles que les viologènes à la réaction d'hydrogénation. L'ensemble de ces composés de structure différente, permet d'explorer une gamme étendue de potentiel redox, $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$, comprise entre - 0,1 V et - 0,8 V (ENH).

Nous avons tout d'abord vérifié que la désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par le relais R^{2+} (réaction 1) est une réaction de transfert d'électron.

Dans ce but nous avons suivi l'évolution des spectres d'absorption de solutions mixtes $Ru(bipy)_3^{2+}/R^{2+}$/EDTA (en absence de catalyseur) lors d'irradiations continues. Pour quelques relais, et en particulier lorsque cette méthode s'est révélée insuffisante, nous avons vérifié, par spectroscopie par éclair laser, la formation de l'espèce semi-réduite $R^{+\cdot}$.

Nous avons déterminé, par spectroscopie par éclair laser, les constantes de vitesse de désactivation k_q de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ par les deux séries de relais d'électron en solution aqueuse désaérée, à pH5 (pH optimum de production d'hydrogène), et à force ionique constante. En effet, dans le cas du méthyl viologène, nous avons observé une augmentation de k_q avec la force ionique de la solution. Pour les deux séries étudiées, nos résultats montrent que : (i) la structure de la molécule affecte en premier lieu son potentiel redox ; pour le même $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$, la structure moléculaire du relais n'a pas une influence significative sur k_q (ii) k_q augmente avec $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ jusqu'à des valeurs proches de la constante de vitesse de la diffusion pour des espèces chargées en solution aqueuse tamponnée (iii) il existe une bonne corrélation entre les constantes de vitesse k_q et les potentiels redox $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$, et elle est identique pour les deux séries étudiées. Nous avons interprété cette corrélation dans le cadre des théories s'appliquant aux réactions de transfert d'électron. Ces théories permettent de relier l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^{\neq}$ d'une réaction de transfert d'électron à la variation d'enthalpie libre ΔG par trois différentes expressions proposées par Marcus (équations "quadratique" et "hyperbolique") et par Rehm et Weller. Nos résultats concordent avec ce dernier modèle qui conduit à une barrière intrinsèque de réorganisation $\Delta G^{\neq}(0)$ égale à 5,2 kcal $mole^{-1}$.

Nous avons également mesuré pour cinq viologènes et dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, la constante de vitesse k_b de la réaction de retour (2) de la réaction (1) de transfert d'électron. Pour des valeurs de $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$ comprises entre - 0,33 V et - 0,65 V (ENH), les constantes k_b sont voisines de la constante de vitesse de la diffusion et plus élevées que les constantes k_q correspondantes.

Parallèlement nous avons déterminé, par irradiations continues de solutions aqueuses (pH5) de $Ru(bipy)_3^{2+}/R^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal , les vitesses initiales et les volumes de production d'hydrogène. Ces résultats optimisés par rapport à la quantité de catalyseur utilisé, et analysés en fonction

du potentiel redox du relais se traduisent par une courbe présentant un maximum marqué au voisinage de $E_{1/2}$ = - 0,45 V. Ce maximum peut s'expliquer par la conjonction de deux effets opposés sur les cinétiques des réactions de transfert d'électron et de réduction de l'eau. Au moyen du modèle théorique de Miller, Bard, Mac Lendon et Ferguson, assimilant les particules de catalyseur en suspension à des microélectrodes, nous avons pu tracer une courbe théorique concrétisant ces deux effets et présentant un maximum pour un potentiel $E_{1/2}$ ($R^{2+}/R^{+\cdot}$) sensiblement le même (-0,5V)que celui de la courbe expérimentale, mais moins prononcé. Les relais les plus efficaces sont les relais 1 (méthyl viologène MV^{2+}, $E_{1/2}$ = - 0,44 V) et 14 (4,4'-SPQ_2^{2+}, $E_{1/2}$ = - 0,49 V). Si l'on se réfère à l'efficacité par rapport à l'unité de volume de platine colloïdal le meilleur relais est alors le composé 17 (5,5'-SPQ_2^{2+}, $E_{1/2}$ = -0,48 V).

Par conséquent, pour un pH donné - la réaction 3 de réduction de l'eau étant fonction du pH de la solution -, l'efficacité d'un relais d'électron dépend de son potentiel redox - qui doit être fixé dans un domaine bien défini - et de son degré de participation aux réactions secondaires indésirables dont la plus importante est la réaction d'hydrogénation.

En conclusion, nos résultats permettent, par une meilleure connaissance de l'effet du potentiel redox du relais d'électron sur les principales étapes du mécanisme de production d'hydrogène, de mieux orienter le choix des réactifs à retenir dans un système de photolyse de l'eau.

Appendice 1

Calcul de la constante de diffusion k_D

Cet appendice est consacré au calcul de la vitesse maximum de déplacement de deux ions l'un vers l'autre dans un milieu liquide ionisé. Nous nous limiterons au calcul de la constante de diffusion stationnaire. Des études théoriques[1] montrent en effet que cette valeur évolue beaucoup durant les premières nanosecondes suivant la création des espèces réagissantes. Les réactions qui nous intéressent intervenant après plusieurs centaines de nanosecondes, nous pouvons négliger cet effet. Nous adopterons donc le traitement de Debye-Smoluchowski[2,3] pour obtenir la constante de vitesse de diffusion stationnaire dans le cas des ions $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+}.

Calcul des coefficients de diffusion de $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+}

Le coefficient de diffusion D d'une molécule dans un liquide dérive de la 1ère loi de Fick :

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \qquad (AI.1)$$

- k constante de Boltzmann
- T température thermodynamique
- r rayon moyen de la molécule
- η coefficient de viscosité

En prenant $r_1 = 7{,}1$ Å, $r_2 = 3{,}8$ Å pour $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+} respectivement et $\eta = 10^{-3}$ kg $m^{-1}s^{-1}$ pour l'eau à 25°C on trouve :

$$D\left\{Ru(bipy)_3^{2+}\right\} = 3{,}07.10^{-10}\ m^2s^{-1}$$

$$D(MV^{2+}) = 5{,}74.10^{-10}\ m^2s^{-1}$$

Calcul de la constante de diffusion de $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+}

Smoluchowski[3] suppose que les molécules 1 ($Ru(bipy)_3^{2+}$) et 2 (MV^{2+}) sont sphériques et qu'elles réagissent à la distance $r_1 + r_2 = a$ l'une de l'autre. En imaginant l'une des molécules fixe (1) il calcule le flux dû au gradient sphérique de concentration C des molécules 2. Les molécules ne peuvent être à une distance inférieure ou égale à a, C = 0 pour

cette distance. Il en déduit la constante de vitesse apparente de diffusion :

$$k_D = 4\pi N \quad (D_1 + D_2)\, a\, f \qquad \text{(AI.2)}$$

f est un facteur électrostatique différent de 1 pour 2 ions

$$f = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o D_S kTa} \left[\exp\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o D_S kTa}\right) - 1\right]^{-1} \qquad \text{(AI.3)}$$

$z_1 e$ et $z_2 e$: charges des ions 1 et 2 respectivement

D_S : constante diélectrique statique

ε_o : permitivité du vide

f > 1 si les charges sont de signe opposé

< 1 si les charges sont de même signe

Le milieu dans lequel diffusent les ions $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+} a une importante force ionique dont ne rend pas compte le facteur de correction électrostatique f. Debye[2] propose l'utilisation d'un facteur $f^{\varkappa}$ incluant l'effet d'un potentiel électrostatique U non négligeable autour des charges réagissantes. Quand la force ionique tend vers zéro $f^{\varkappa}$ tend vers f.

$$f^{\varkappa} = \left[a \int_a^{\infty} \frac{(e^{\frac{U}{kT}})dr}{r^2}\right]^{-1} \qquad \text{(AI.4)}$$

avec $$U(r) = \left[\frac{z_1 z_2 e^2}{D_S} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\right]\left[\frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a}\right]\left[\frac{e^{-\chi r}}{r}\right] \qquad \text{(AI.5)}$$

χ^{-1} étant la longueur de Debye ou paramètre d'écran donné par :

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{D_S kT} \Sigma\, n_i z_i^2 \qquad \text{(AI.6)}$$

où n_i est le nombre d'ions par cm^3

Introduisons la force ionique :

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma\, c_i z_i^2 = \frac{1000}{2N} \Sigma\, n_i z_i^2 \qquad \text{(AI.7)}$$

On obtient en rationalisant la formule de Debye :

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{D_S kT} \quad \frac{2N\mu}{1000} \quad \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \qquad \text{(AI.8)}$$

$$\chi = \left[\frac{8Ne^2\mu\pi}{1000\ D_S kT} \quad \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\right]^{1/2} \qquad \text{(AI.9)}$$

A chaque valeur de la force ionique μ correspond une valeur de χ. La connaissance de cette valeur de χ permet le calcul du coefficient f^* par la méthode suivante :

Posons $$I = \int_a^{\infty} \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{r^2}\, dr \qquad \text{et } g(r) = \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{r^2}$$

Nous avons montré que $I = \int_a^{\infty} g(r)dr \simeq \int_a^{1} g(r)dr$ en intégrant g par la méthode de Simpson. La fonction g ne prenant de valeurs très grandes qu'au voisinage de a, nous avons utilisé un pas d'intégration variant logarithmiquement. Le programme permettait d'autre part de reproduire le calcul de f^* pour différentes forces ioniques entre 0 et 0,5. Soit k_{D_o} la valeur de k_D calculée sans tenir compte des forces électrostatiques.

$$k_{D_o} = 4\pi N \quad (D_1 + D_2)\ a$$

$$k_{D_o} = 6{,}4.10^9 M^{-} s^{-1} \quad \text{dans l'eau}$$

alors la relation $k_D = k_{D_o} f^*$ permet d'obtenir les différentes valeurs de k_D en fonction des différentes valeurs de μ (fig. 24) . Pour des charges de même signe, $k_D < k_{D_o}$.

Bibliographie

1.a. M-H HUI, W.R. WARE
JACS 98 (1976) 4712
b. K. RAZI NAQVI, K.J. MORK, S. WALDENSTRØM
J. Phys. Chem. 84 (1980) 1315

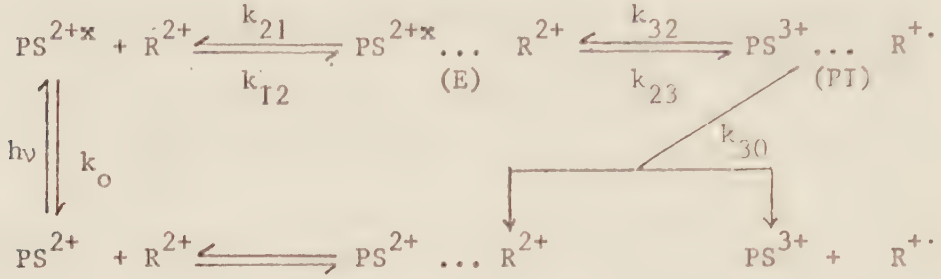
2. P. DEBYE
Trans. Electrochem. Soc. 82 (1942) 265

3. M.v. SMOLUCHOWSKI
a. Ann. Physik (Leipzig) 48 (1915) 1103
b. Z. Physik Chem. 92 (1917) 129

Appendice 2

Calcul de la constante de désactivation k_q

Le schéma général de la réaction de désactivation de l'état excité du $Ru(bipy)_3^{2+}$ (PS^{2+*}) par un relais noté R^{2+} (voir figure 28 p.81) peut s'écrire sous la forme suivante :



où E et PI représentent le complexe de collision avant et après le transfert d'électron.

Ce schéma, conforme au modèle de Marcus, a été utilisé par Rehm et Weller [1] pour déterminer l'expression de la constante de désactivation k_q en fonction des différentes constantes cinétiques élémentaires. Nous rappelons ici leur calcul et leurs approximations.

En appliquant les lois classiques de la cinétique écrivons les vitesses de disparition des espèces PS^{2+*}, E et PI :

$$-\frac{d[PS^{2+*}]}{dt} = k_o[PS^{2+*}] + k_{12}[PS^{2+*}][R^{2+}] - k_{21}[E] \qquad (AII.1)$$

$$= k_{obs}[PS^{2+*}][R^{2+}]$$

$$= k_o[PS^{2+*}] + k_q[PS^{2+*}][R^{2+}] \qquad (AII.2)$$

où k_{obs} est la vitesse de disparition de PS^{2+*} observée expérimentalement.

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_{23}[E] - k_{32}[PI] + k_{21}[E] - k_{12}[PS^{2+*}][R^{2+}] \qquad (AII.3)$$

$$-\frac{d[PI]}{dt} = k_{30}[PI] + k_{32}[PI] - k_{23}[E] \qquad (AII.4)$$

L'hypothèse classique de l'état stationnaire appliquée à PI et à E conduit aux égalités suivantes :

$$[AII.4] \Longrightarrow (k_{30} + k_{32})\,[PI] = k_{23}[E]$$

$$[AII.3] \Longrightarrow (k_{23} + k_{21})\,[E] = k_{32}[PI] + k_{12}[PS^{2+x}][R^{2+}]$$

D'où l'on déduit, en éliminant $[PI]$:

$$(k_{23} + k_{21})[E] = k_{32}\,\frac{k_{23}[E]}{k_{30} + k_{32}} + k_{12}\,[PS^{2+x}][R^{2+}] \qquad (AII.5)$$

D'autre part, en comparant $[AII.1]$ et $[AII.2]$, on obtient la relation $[AII.6]$:

$$k_q[PS^{2+x}][R^{2+}] = k_{12}[PS^{2+x}][R^{2+}] - k_{21}[E] \qquad (AII.6)$$

L'élimination de $\dfrac{[E]}{[PS^{2+x}][R^{2+}]}$ entre les équations $[AII.5]$ et $[AII.6]$ entraine :

$$k_q = k_{12} - k_{21}\,\frac{k_{12}}{k_{23} + k_{21} - \dfrac{k_{32}\,k_{23}}{k_{30} + k_{32}}}$$

On obtient finalement la relation $[V.7]$

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + \dfrac{k_{21}}{k_{23}} + \dfrac{k_{21}}{k_{23}}\,\dfrac{k_{32}}{k_{30}}} \qquad (V.7.)$$

Bibliographie

1. D. REHM, A. WELLER
   a. Ber. Bunsenges. Physik Chem. 73 (1969) 834
   b. Israel. J. Chem. 8 (1970) 259

Appendice 3

Calcul de ΔG_{23}

1) Expression du travail électrostatique

Pour la réaction primaire de transfert d'électron entre $Ru(bipy)_3^{2+x}$ et R^{2+} où R^{2+} symbolise l'un des intercepteurs de la famille des viologènes ou de celle des phénanthrolines, il est nécessaire pour calculer rigoureusement sa variation d'enthalpie libre, donnée par la relation [A.III.1], de calculer le terme ΔW représentant le travail des forces électrostatiques[1][2] :

$$\Delta G_{23} = \Delta G^{\circ}_{23} + \Delta W \qquad \text{(AIII.1)}$$

où ΔG°_{23} est la variation d'enthalpie libre standard.

Le terme ΔW est obtenu[3][4] à partir du potentiel de Debye[5] (cf. appendice I) :

$$U(r) = \left[\frac{z_1 z_2 e^2}{D_S}\ \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\right]\left[\frac{e^{\chi a}}{1+\chi a}\right]\left[\frac{e^{-\chi r}}{r}\right] \qquad \text{(A.I.5)}$$

Le potentiel U(r) est défini à une constante près choisie égale à zéro.

Posons :

$$w = \left[\frac{e^2}{D_S}\ \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\right]\frac{1}{a(1+\chi a)} \qquad \text{(A.III.2)}$$

Le travail nécessaire pour rapprocher les réactifs ($z_1 = 2$, $z_2 = +2$) l'un de l'autre à la distance de réaction a depuis une distance infinie, est :

$$W_R = \left[U(r)\right]_{\infty}^{a} = +4w$$

De même le travail récupéré lors de l'éloignement des produits ($z_1 = +3$, $z_2 = +1$) de la distance a jusqu'à l'infini est :

$$W_P = \left[U(r)\right]_{a}^{\infty} = -3w$$

La variation ΔW d'énergie potentielle est donc donnée en valeur algébrique par la relation :

$$\Delta W = W_R + W_P = w$$

Cette énergie est positive et la relation [A.III.1] montre que sa contribution fait diminuer en valeur absolue la variation d'enthalpie libre ΔG_{23} associée à la réaction de transfert d'électron. Cette élévation d'énergie potentielle des produits par rapport aux réactifs défavorise ainsi le transfert. Remarquons que des valeurs élevées de χ, en d'autres termes de la force ionique μ (relation [A.I.9]), ou de la constante diélectrique D_S abaissent la valeur de w.

2) Application numérique

Calcul de χ

$$\chi = \left[\frac{8\pi N e^2 \mu}{1000\ D\ kT} \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\right]^{1/2} = \beta\sqrt{\mu} \qquad (A.I.9)$$

avec D = 80 constante diélectrique de l'eau

$k = 1{,}3807.10^{-23}$ J K^{-1} constante de Boltzmann

$N = 6{,}02.10^{23}$ nombre d'Avogadro

$\frac{1}{4\pi\varepsilon_o} = 8{,}988.10^{9}$ $N.C^{-2}$ m^2

T = 298 K

On trouve $\beta^2 = 0{,}1061.10^{20}$ ℓ mole m^{-2}

Pour $\mu = 0{,}176$ mole ℓ^{-1} $\chi = 1{,}37.10^{9}$ m^{-1}

Calcul de $w = \Delta W$

D'après la formule [A.III.2] en exprimant a en Å :

$$\Delta W = \frac{(1{,}602.10^{-19}C)^2\ (8{,}988.10^{9}\ N.C^{-2}m^2)}{80(10^{-10}m\ Å^{-1})(aÅ)\left[1 + (1{,}37.10^{9}m^{-1})(10^{-10}mÅ^{-1}(aÅ)\right]}$$

$$= \frac{2{,}88.10^{-20}}{a(1+0{,}137a)}\ J$$

En multipliant par $\frac{6{,}02.10^{23}(mole^{-1})\ 10^{-3}(kcal.cal^{-1})}{4{,}18\ (cal.^{-1}J)}$

on obtient ΔW en kcal $mole^{-1}$:

$$\Delta W\ (kcal\ mole^{-1}) = \frac{4{,}15}{a(1 + 0{,}137\ a)} \qquad (A.III.3)$$

Pour comparer directement aux potentiels de réduction, il est plus intéressant d'en exprimer la correspondance en volts : pour a = 10,9 Å (ce qui suppose que nous prenons le même rayon (3,8 Å) pour tous les intercepteurs comme dans l'appendice 1) :

$$\Delta W = 0{,}153 \text{ kcal mole}^{-1} = 638 \text{ J mole}^{-1}$$

soit $\Delta W = 0{,}007$ V

La formule [A.III.3] montre que l'utilisation d'une distance a plus importante conduirait à une correction électrostatique w plus faible.

La correction générale majorante retenue pour tous les intercepteurs est finalement de 0,01 V. Ce calcul montre que, en première approximation, ΔW est négligeable.

3) Expression de ΔG_{23}

La relation [A.III.1] devient :

$$\Delta G_{23}(V) = -\left[E(R^{2+}/R^{+\cdot}) - E(Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*})\right] + 0{,}01$$

où ΔG_{23}, $E(R^{2+}/R^{+\cdot})$ et $E(Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+*})$ sont exprimés en volts. La relation suivante permet d'obtenir ΔG_{23} en kilocalories :

$$\Delta G_{23}\ (\text{kcal}) = \frac{96500\ \Delta G_{23}(V)}{4{,}18.10^3}$$

Bibliographie

1. V. BALZANI, F. BOLLETTA, M.T. GANDOLFI, M. MAESTRI
Topics in Current Chem. 75 (1978) 1

2. D. REHM, A. WELLER
Israel. J. Chem. 8 (1970) 259

3. C.R. BOCK, J.A. CONNOR, A.R. GUTIERREZ, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, B.P. SULLIVAN, J.K. NAGLE
JACS 101 (1979) 4815

4. G.M. BROWN, M. SUTIN
JACS 101 (1979) 883

5. P. DEBYE
Trans. Electrochem. Soc. 82 (1942) 265

Appendice 4

Etablissement de l'équation "hyperbolique de Marcus"

Nous ne donnons ici que le principe d'établissement de cette équation suivant la procédure utilisée par Agmon et Levine[1] à [3] pour les réactions concertées.

On considère la réaction de transfert électronique suivante :

$$M + N \longrightarrow M^+ + N^-$$

Soit x_1 et x_2 les fractions de réactifs (M,N) et de produits (M^+,N^-) à un stade donné de la réaction. On suppose que celle-ci évolue continûment de l'état ($x_1 = 1$, $x_2 = 0$) à l'état ($x_1 = 0$, $x_2 = 1$).

On a donc $x_1 + x_2 = 1$ et $x = x_2 = 1-x_1$, x étant la fraction du transfert de charge.

Le transfert d'électron lui-même est envisagé comme un processus continu, chaque état intermédiaire étant défini par la variable x.

Si G_1 et G_2 sont respectivement les enthalpies libres des réactifs et des produits, une expression simple de l'enthalpie libre totale d'un état intermédiaire serait selon Agmon et Levine[1] :

$$G_1 x_1 + G_2 x_2 = G_1 + x \Delta G$$

où $\Delta G = G_2 - G_1$

qu'on peut également écrire :

$$G(x) = x\Delta G$$

en prenant l'origine des enthalpies libres en G_1.

Cette relation linéaire est cependant insuffisante puisqu'elle ne prévoit pas de barrière d'activation pour la réaction. Agmon et Levine[1] proposent de lui ajouter un terme M(x) dû à l'entropie du "mélange" des états initial et final :

$$G(x) = x\Delta G - \alpha M(x)$$

où

$$M(x) = - x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2$$

$$= - (1-x)\ln(1-x) - x\ln x$$

Le terme α, qui a la dimension d'une énergie, est assimilé (à - ln2 près) à la barrière intrinsèque d'activation $\Delta G^{\neq}$ (0) utilisée par Marcus[4]

$$G(x) = x\Delta G + \frac{\Delta G^{\neq}(0)}{\ln 2} \; M(x) \qquad \text{(A.IV.1)}$$

La variation de la fonction G est représentée sur la figure 37. La barrière est déterminée pour une valeur x_o de x pour laquelle G(x) est maximum. Dans ce cas :

$$\frac{dG}{dx} = 0 \text{ c'est-à-dire}$$

$$\frac{\Delta G \ln 2}{\Delta G^{\neq}(0)} = \ell n \frac{x_o}{1-x_o} \qquad \text{(A.IV.2)}$$

et $$G(x_o) = \Delta G^{\neq} \qquad \text{(A.IV.3)}$$

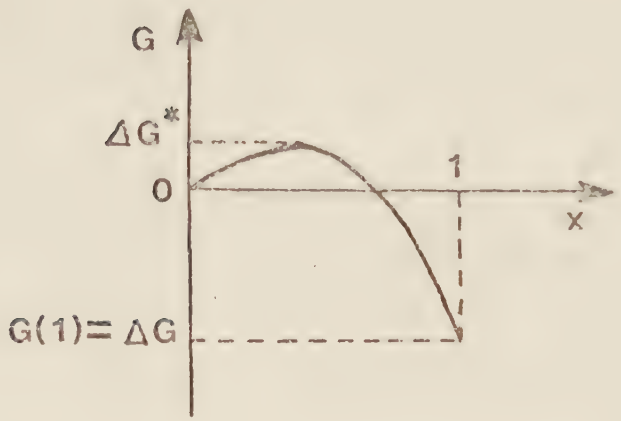


Figure 37 : Variation de la fonction G en fonction de la coordonnée de réaction x.

En écrivant M(x) sous la forme suivante :

$$M(x) = (1-x)\left[\ln \frac{x}{1-x}\right] + \ln\left\{1 + \exp.\ln\left[\frac{1-x}{x}\right]\right\} \qquad \text{(A.IV.4)}$$

on obtient en portant dans la relation [A.IV.1] les expresssions [A.IV.2] [A.IV.3] et [A.IV.4] l'équation "hyperbolique" de Marcus :

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G + \frac{\Delta G^{\neq}(0)}{\ell n 2} \; \ell n \left\{1 + \exp\left[-\frac{\Delta G \; \ell n 2}{\Delta G^{\neq}(0)}\right]\right\}$$

Bibliographie

1. N. AGMON, R.D. LEVINE
Chem. Phys. Lett. 52 (1977) 197

2. R.D. LEVINE
J. Phys. Chem. 83 (1979) 159

3. F. SCANDOLA, V. BALZANI
JACS 101 (1979) 6140

4. R.A. MARCUS
Ann. Rev. Phys. Chem. 15 (1964) 155

Appendice 5

Etude numérique de la vitesse de dégagement d'hydrogène v'_{H_2} en fonction du potentiel redox $E_{1/2}$ $(R^{2+}/R^{+\cdot})$

1) Introduction

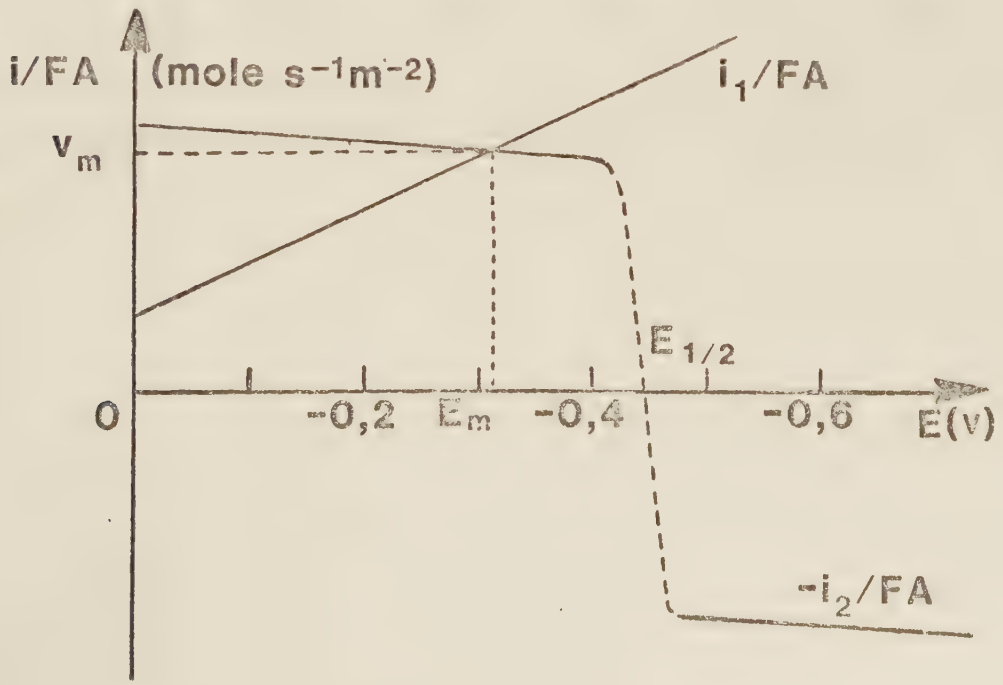
Notre but est de tracer la courbe portant les vitesses de dégagement d'hydrogène v'_{H_2} (voir paragraphe VI.C) en fonction des potentiels redox $E_{1/2}$ entre - 0,3 V et - 0,8 V.

Pour chaque $E_{1/2}$, v'_{H_2} est trouvé en résolvant numériquement le système équivalent à 2 équations à deux inconnues : la concentration en radicaux cations $[V^{+\cdot}]$ notée c, et v'_{H_2} . La constante de vitesse de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+x}$, $k_q(E_{1/2})$, est calculée par la formule de Rehm et Weller. (relations [V.9] et [V.12]). Les autres paramètres sont fixés, c'est-à-dire considérés communs à tous les viologènes (comme par exemple la constante de vitesse de retour k_b en première approximation (voir paragraphe IV.C).

Pour une concentration c donnée un programme simple (SP) permet la recherche de E_m, potentiel pour lequel :

$$v_m = \frac{i_1}{FA} = -\frac{i_2}{FA} \qquad (A.IV.1)$$

En coordonnées logarithmiques $\frac{i_1}{FA} = f(E)$ (relation VI-17) est une droite de pente k_1° et $\frac{-i_2}{FA} = g(R)$ (relation VI-19) présente un plateau positif et un plateau négatif, l'inversion ayant lieu pour $E \simeq E_{1/2}$.



2) Description du programme utilisé

Le programme général utilisé pour tracer la courbe $v'_{H_2} = f(E_{1/2})$ a été écrit pour le calculateur HP9815 A (associé à une table traçante HP 9862 A).

Ce programme est composé des trois parties suivantes :

(i) Une première partie dans laquelle sont tracés les axes Ox, entre $|E_{1/2}|_{min}$ et $|E_{1/2}|_{max}$, et Oy, entre 0 et 10^6 $v'_{H_2\ max}$.

(ii) Une boucle B1 de variable $E_{1/2}$, de pas $\frac{E_{1/2\ max} - E_{1/2\ min}}{10}$. Dans cette boucle sont compris tous les éléments du programme permettant le calcul de v'_{H_2} pour une valeur de $E_{1/2}$ fixée. Cette boucle débute par le calcul de $k_q(E_{1/2})$ par la formule de Rehm et Weller avec les paramètres ($\Delta G^x(o)$, $K_{12}k_{30}$, k_{diff}) déterminés au chapitre IV.

(iii) Une boucle B2 contenue dans B1 et dont la variable est $c=[V^{+\cdot}]$. Les calculs effectués dans cette boucle sont destinés à cerner la valeur c_1 de c appartenant à l'intervalle $[0,c_o]$ telle que les deux relations [A.V.1] et [A.V.2] (déduite de [VI.27]) soient vérifiées.

$$P(c,v'_{H_2}) = k_b c\, v'_{H_2}\left[k_o + k_q (c_o - c)\right] - k_q (c_o - c)\, I_a k_{ox}[EDTA] + v'_{H_2}\left[k_o + k_q (c_o - c)\right]\left[k_{ox}[EDTA]\right] = 0 \quad \text{(A.V.2)}$$

A chaque valeur de c testée, un sous-programme (SP) fait correspondre une valeur de E_m et une valeur de v_m. Pour cette valeur de v_m un autre sous-programme calcule la valeur de $P(c,v_m)$. Ce polynôme prend des valeurs absolues très grandes sur tout l'intervalle $[0,c_o]$ (négatives sur $[0,c_1-\varepsilon]$, positives sur $[c_1 + \varepsilon, c_o]$), sauf au voisinage de c_1, valeur pour laquelle $v_m = v'_{H_2}$ et $P(c_1,v'_{H_2}) = 0$. Un test autorise la sortie de boucle lorsque c est suffisamment proche de c_1. Le point de coordonnées ($E_{1/2}$, v'_{H_2}) est alors tracé.

RESUME

Cette thèse présente une étude du système modèle $Ru(bipy)_3^{2+}$ /R^{2+}/EDTA/Pt colloïdal de dissociation photosensibilisée de l'eau en hydrogène par le rayonnement visible. L'effet du potentiel redox $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$ du relais d'électrons R^{2+} sur les réactions primaires de transfert d'électron et sur la réaction globale de production de H_2 a été examiné.

Les constantes de vitesse de désactivation k_q du $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par deux séries homogènes de cations de bipyridinium et de phénanthrolinium ont été déterminées par spectroscopie par éclair laser. Une corrélation est obtenue entre k_q et $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$, en bon accord avec les théories décrivant les réactions de transfert d'électron.

Par ailleurs, une corrélation entre l'efficacité de production de H_2 et $E_{1/2}(R^{2+}/R^{+\cdot})$ est proposée, et un maximum de production de H_2 est observé pour $E_{1/2} \simeq -0,45$ V (ENH).

MOTS CLES

Solaire (énergie)
Eau (photodissociation)
Hydrogène (production d')
Electron (transfert d')
Bipyridinium (sels de)
Phénanthrolinium (sels de)